

METHOD FOR CLEANING POROUS SURFACE AND METHOD FOR CLEANING SEMICONDUCTOR SURFACE

Patent Number: JP10064870
Publication date: 1998-03-06
Inventor(s): FUJIYAMA YASUTOMO; KUMOMI HIDEYA
Applicant(s): CANON INC
Requested Patent: ☐ JP10064870
Application Number: JP19970138584 19970528
Priority Number(s):
IPC Classification: H01L21/304; B08B3/08; B08B3/12
EC Classification:
Equivalents: JP3192610B2

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To remove the foreign matter adhering to the porous silicon surface of a substrate without collapsing the surface of the porous silicon, without using such chemicals as to affect the subsequent process, by cleaning them in pure water where a high frequency in specified range is superposed.

SOLUTION: During cleaning in pure water where high frequency is applied, since porous silicon is of fine structure of several hundred angstroms or under, it collapses the porosity, with the frequency of ultrasonics under 200kHz, by cavitation, and with the frequency over 8.4MHz, by the resonance of the porous structure itself. Accordingly, the foreign matter at the surface can be removed, avoiding the collapse of the porous silicon, by only the pure water and the high frequency ultrasonics, by using the ultrasonic waves of high frequency in the frequency band called megasonic cleaning, setting the ultrasonic cleaning of the silicon surface to a high frequency of 600kHz to 2MHz.

Data supplied from the esp@cenet database - 12

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-64870

(43) 公開日 平成10年(1998) 3月6日

(51) Int.Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L 21/304	3 4 1		H 0 1 L 21/304	3 4 1 N
B 0 8 B 3/08			B 0 8 B 3/08	Z
3/12			3/12	A

審査請求 未請求 請求項の数18 O L (全 28 頁)

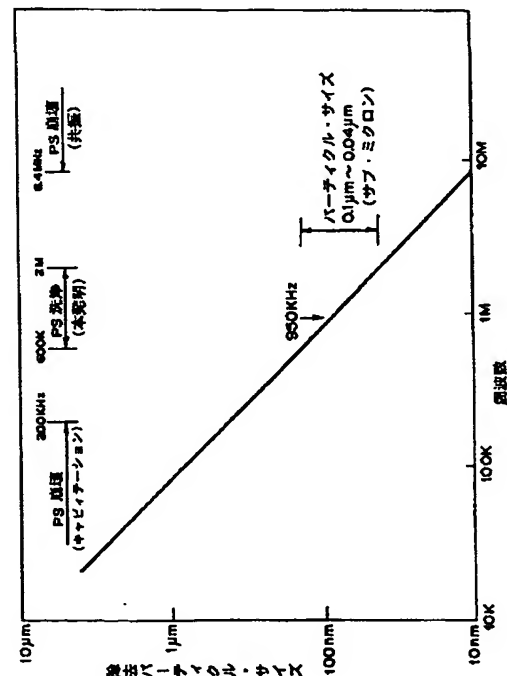
(21) 出願番号	特願平9-138584	(71) 出願人	000001007 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(22) 出願日	平成9年(1997) 5月28日	(72) 発明者	藤山 靖朋 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ ノン株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願平8-157632	(72) 発明者	雲見 日出也 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ ノン株式会社内
(32) 優先日	平8(1996) 5月28日	(74) 代理人	弁理士 山下 穰平
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		
(31) 優先権主張番号	特願平8-142836		
(32) 優先日	平8(1996) 6月5日		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		
(31) 優先権主張番号	特願平8-142837		
(32) 優先日	平8(1996) 6月5日		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

(54) 【発明の名称】 多孔質表面の洗浄方法および半導体表面の洗浄方法

(57) 【要約】

【課題】 キャビテーションによっても共振によっても、多孔質構造の崩壊が起こらない、多孔質半導体基体の好適な洗浄方法を提供する。

【解決手段】 少なくとも表面に多孔質構造を有する半導体基体の多孔質表面の洗浄方法において、周波数が600kHzから2MHzの範囲の高周波を重畳した純水で、前記基体の多孔質表面に付着した異物を除去する洗浄をする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも表面に多孔質構造を有する基体の多孔質表面の洗浄方法において、周波数が600kHzから2MHzの範囲の高周波を重畳した純水で、前記基体の多孔質表面に付着した異物を除去するための洗浄をすることを特徴とする多孔質表面の洗浄方法。

【請求項2】 洗浄する基体表面は、多数の細孔の開口が露出した構造をなし、該細孔内壁面は多孔質構造材料が露出或いは異種材料で被覆された構造であることを特徴とする請求項1に記載の多孔質表面の洗浄方法。

【請求項3】 前記基体を純水浴槽に浸して前記高周波を重畳して洗浄することを特徴とする請求項1又は請求項2に記載の多孔質表面の洗浄方法。

【請求項4】 前記純水浴槽に浸した基体の多孔質表面に平行に前記高周波を重畳して洗浄することを特徴とする請求項3に記載の多孔質表面の洗浄方法。

【請求項5】 前記純水浴槽に浸して高周波洗浄中の前記基体を間欠的に液外に引き上げること特徴とする請求項3又は請求項4に記載の多孔質表面の洗浄方法。

【請求項6】 前記基体を回転させながら、前記基体の多孔質表面に純水に高周波を重畳した純水シャワーを吹き付けて洗浄することを特徴とする請求項1又は請求項2に記載の多孔質表面の洗浄方法。

【請求項7】 溶存ガスの濃度が5ppm以下となるように脱気し且つ超音波を重畳した純水で、半導体基体の表面に付着した異物を除去するための洗浄をすることを特徴とする半導体表面の洗浄方法。

【請求項8】 前記純水は溶存ガスの濃度が5ppm以下となるように脱気した純水であることを特徴とする請求項1に記載の多孔質表面の洗浄方法。

【請求項9】 前記基体を、溶存ガスの濃度が5ppm以下となるように脱気した純水を有する純水浴槽に浸し、前記高周波の超音波を重畳して洗浄することを特徴とする請求項8に記載の多孔質表面の洗浄方法。

【請求項10】 前記基体を回転させながら、前記基体の多孔質表面に、溶存ガスの濃度が5ppm以下となるように脱気し且つ前記高周波の超音波を重畳した純水シャワーを吹き付けて洗浄することを特徴とする請求項8に記載の多孔質表面の洗浄方法。

【請求項11】 前記基体の多孔質表面を親水性に処理することを特徴とする請求項1の多孔質表面の洗浄方法。

【請求項12】 少なくとも表面に多孔質構造を有する基体の多孔質表面の洗浄方法において、前記基体の多孔質表面を親水性に処理し且つ親水性とされた該多孔質表面の洗浄を行う液体に、周波数が600kHzから2MHzの範囲の高周波の超音波を重畳して、前記基体の表面に付着した異物を除去するための洗浄をすることを特徴とする多孔質表面の洗浄方法。

【請求項13】 前記多孔質表面の親水性処理は、基体表面及び多孔質の孔内壁に酸化膜を形成する処理であることを特徴とする請求項11又は12に記載の多孔質表面の洗浄方法。

【請求項14】 前記多孔質表面の親水性処理は、純水にオゾン溶解したオゾン純水に前記基体を浸漬する処理であることを特徴とする請求項11に記載の多孔質表面の洗浄方法。

【請求項15】 前記多孔質表面の親水性処理は、純水で希釈した過酸化水素水溶液に前記基体を浸漬する処理であることを特徴とする請求項11に記載の多孔質表面の洗浄方法。

【請求項16】 前記液体は、純水にオゾン溶解したオゾン純水であることを特徴とする請求項12に記載の多孔質表面の洗浄方法。

【請求項17】 前記液体は、純水で希釈した過酸化水素水溶液であることを特徴とする請求項12に記載の多孔質表面の洗浄方法。

【請求項18】 多孔質表面の親水性処理は、基体表面及び多孔質の孔内壁に酸化膜を形成する処理であり、前記基体の多孔質表面の洗浄後に、少なくとも基体表面の酸化膜を除去することを特徴とする請求項11～17のいずれかの請求項に記載の多孔質表面の洗浄方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、多孔質構造をその表面に露出して有する基体の洗浄方法に関し、特に、半導体の選択エッチングや誘電体分離、或いは発光材料として使用され、その表面の清浄度に最も厳しい管理が要求される多孔質シリコン半導体基板の洗浄方法に好適な多孔質表面の洗浄方法に関する。また、半導体表面の洗浄方法に関する。

【0002】

【従来の技術】多孔質シリコンに代表される多孔質構造の形成方法は、A. Uhlerにより1956年に紹介された(Bell. Syst. Tech. J., 35, p. 333)。

【0003】その後、選択エッチング層或いは酸化してアイソレーション領域として利用するものや、多孔質シリコン上にエピタキシャル成長させる等の応用技術が開発されている。本出願人は、特開平5-21338号公報で多孔質シリコン上にエピタキシャル成長させた単結晶シリコン薄膜を使って、SOI(Silicon on Insulator)基板を作製することを開示している。

【0004】また近年、多孔質シリコンのフォトルミネッセンス現象が発見されるに至って、構造のみならず物性上の特徴を利用した自発光材料としても注目されている。

【0005】多孔質シリコンの形成方法としては、公知

の電気化学セル構造によるフッ酸/純水/エタノール混合電解液中での陽極化成法が一般的である。この多孔質シリコンには、多数の異物が付着するので、多孔質シリコン上にエピタキシャル成長させるとき、異物を洗浄で取り除いた方がいい。従来の洗浄は純水による細孔内部の上記電解液のリンスのみである。現在においても、その表面の積極的な洗浄方法に関して紹介した例がない。

【0006】衆知の如く、半導体プロセスにおいて処理プロセス前後の洗浄は必須であり、多孔質シリコン基板においてもこれを避けて通ることはできない。従来、バルク基板（非多孔質）の洗浄方法としては、W. Kern他によって開発されたRCA洗浄（RCA Review, 31, pp. 187-205, 1970年）に代表されるような硫酸/過酸化水素水、アンモニア/過酸化水素水、塩酸/過酸化水素水、フッ酸/純水、等の薬液を組み合わせた化学的な湿式洗浄が表面の異物除去に効果を発揮する方法として利用されている。

【0007】また最近、洗浄用薬液の削減を目的として小島 他により（信学技報、SDM95-86, ICD 95-95, pp. 105-112, 1995年7月）、周波数約1MHzの高周波（メガソニック）超音波をフッ酸/過酸化水素水/純水/界面活性剤混合溶液中、或いはオゾン添加した純水中のバルク基板に照射して異物を除去する方法が提案されている。

【0008】この方法の特徴は、フッ酸と過酸化水素水によりシリコン基板を酸化してエッチングし、表面の異物を基板からリフトオフし、界面活性剤により異物の電位を中和して基板への再付着を防止することで洗浄することにある。また、メガソニックの併用は異物をリフト・オフする際のエネルギーの付与の他に、メガソニックによる純水からのイオン発生により基板表面に付着した有機物を除去することを目的としたものであり、薬液による洗浄が基本となっている。またオゾン純水の使用は有機物除去効果を高めるのが目的である。

【0009】超音波洗浄において、従来の数十kHzから400kHz程度の低周波を使用する洗浄が液共振作用による液キャビテーション（膨張圧縮作用）により基板表面に激しい衝撃波を与えることで数十μmの基板表面異物を除去する「液共振洗浄」である。一方、800kHzから1.6MHzの範囲の高周波は異物への共振現象による運動エネルギーの付与で除去する「音波スクラブ洗浄」であり、微細パターンの損傷を与えることなくサブ・ミクロンの大きさの異物をも除去可能とするものである。

【0010】このような特徴から、低周波洗浄はキャビテーション衝撃による微細パターンの損傷が問題となり4メガDRAM以降の半導体プロセスでは使用されなくなった。一方、高周波洗浄はパターンに損傷を与えることなく微小な異物を洗浄できる方法として注目されている。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】本発明者らの経験によると、多孔質構造を表面に有する基板は、微細且つ緻密な構造で、且つ長大な細孔を有する構造である。このため、従来の化学的湿式洗浄で薬液を使用すると細孔内部深くに薬液が侵入し、長時間の純水リンスを施しても完全に薬液を排除することが難しく、多孔質構造上のエピタキシャル成長等の後プロセスに悪影響を与える。

【0012】また、純水に従来の低周波の超音波を重ねて異物を物理的に除去しようすると、多孔質構造が余りにも脆弱であるために200kHzという比較的高い周波数領域においても、キャビテーションの衝撃波の音圧による多孔質の崩落を招くという問題がある。

【0013】このような問題は多孔質シリコンの構造に起因するものであり、本発明者らの経験は特異なものではなく、従来、多孔質シリコン表面の積極的な洗浄が行われなかった理由も同様の問題によるものと考えることができる。

【0014】しかも、本発明者らの研究によると、陽極化成法で多孔質構造を形成した後、純水でリンスした多孔質シリコン基板の表面には、図28に示すようにレーザ反射強度分布から得られる0.3μm以上の異物が直径5インチのウェハ中に数百個も付着することが分かった。なお、棒グラフ中のL1, L2, L3の分類は異物からのレーザ反射強度から得られる異物の大きな大きさの分類を示し、L1<L2<L3の順番に大きくなる。

【0015】陽極化成時に付着する異物の個数は、図28に示すように枚葉処理での陽極化成の化成バッチを経るにつれて液中の異物が基板に捕集されるため徐々に減少するものの、RCA洗浄したバルク表面では数個以下に除去される現在の半導体プロセスと比較すると異常な数である。

【0016】これら陽極化成中に付着する異物は、上記電解液の液循環とフィルターによる異物の捕集によりある程度は低減されるものの十分ではない。異物付着の原因としては、陽極化成装置や電解液混入異物、処理中の作業からの発塵が考えられ、また高濃度フッ酸電解液中の陽極化成のために多孔質シリコン表面が疎水性となり、シリコン基板が静電気帯電しやすく異物を吸着することが考えられることから、その付着防止は容易ではない。

【0017】このような異物は、当然の如く以降のプロセス、特に成膜プロセスにおいては異常成長やピン・ホール等の欠陥を発生する原因となり、多孔質シリコンの応用上の障害となっていた。

（本発明の目的）そこで、本発明の目的は、このような多孔質シリコン表面に付着した異物を、以降のプロセスに影響を及ぼしかねない薬液を使用すること無く、多孔質シリコン表面の崩壊も起こさず効率良く除去できる新

しい洗浄方法を提供することにある。

【0018】さらに、従来の洗浄工程を大幅に変更すること無く、容易に導入可能で効率的、且つ特殊な薬液を使用することのない経済的な洗浄方法を提供することにある。

【0019】

【課題を解決するための手段】本発明の第1の多孔質表面の洗浄方法は、少なくとも表面に多孔質構造を有する基体の多孔質表面の洗浄方法において、周波数が600kHzから2MHzの範囲の高周波を重畳した純水で、前記基体の多孔質表面に付着した異物を除去するための洗浄をすることを特徴とする。

【0020】本発明の第2の多孔質表面の洗浄方法は、洗浄する基体表面は、多数の細孔の開口が露出した構造をなし、該細孔内壁面は多孔質構造材料が露出或いは異種材料で被覆された構造であることを特徴とする上記第1の多孔質表面の洗浄方法である。なお、異種材料とは多孔質構造材料とは異なる材料であり、多孔質構造材料面上に堆積した膜でも、酸化、窒化等により多孔質構造材料を処理することで形成された膜でもよい。材料は必要に応じて選択される。

【0021】本発明の多孔質表面の洗浄方法は、前記基体を純水浴槽に浸して高周波を重畳して洗浄することができる。

【0022】本発明の多孔質表面の洗浄方法は、前記純水浴槽に浸した基体の多孔質表面に平行に前記高周波を重畳して洗浄することができる。

【0023】本発明の多孔質表面の洗浄方法は、前記純水浴槽に浸して高周波洗浄中の前記基体を間欠的に液外に引き上げることができる。

【0024】本発明の多孔質表面の洗浄方法は、前記基体を回転させながら、前記基体の多孔質表面に純水に高周波を重畳した純水シャワーを吹き付けて洗浄することができる。

【0025】なお、本願において多孔質構造とは、基体の表面に孔径および各孔間の壁厚が数百オングストロームから数十μm程度の微細で連通した多数の孔から成る多孔質構造が数μmから数百μmの厚さに渡って形成された構造体を示す。

【0026】また、本発明の半導体表面の洗浄方法は、溶存ガスの濃度が5ppm以下となるように脱気し且つ超音波を重畳した純水で、半導体基体の表面に付着した異物を除去するための洗浄をすることを特徴とする。

【0027】また、本発明の第3の多孔質表面の洗浄方法は、少なくとも表面に多孔質構造を有する基体の多孔質表面の洗浄方法において、周波数が600kHzから2MHzの範囲の高周波の超音波を重畳し、且つ溶存ガスの濃度が5ppm以下となるように脱気した純水で、前記基体の多孔質表面に付着した異物を除去するための洗浄をすることを特徴とする。

【0028】本発明の第4の多孔質表面の洗浄方法は、洗浄する基体表面は、多数の細孔の開口が露出した構造をなし、該細孔内壁面は多孔質構造材料が露出或いは異種材料で被覆された構造であることを特徴とする上記第3の多孔質表面の洗浄方法である。なお異種材料とは多孔質構造材料とは異なる材料であり、多孔質構造材料面上に堆積した膜でも、酸化、窒化等により多孔質構造材料を処理することで形成された膜でもよい。

【0029】本発明の洗浄方法は、前記基体を、溶存ガスの濃度が5ppm以下となるように脱気した純水を有する純水浴槽に浸し、前記高周波の超音波を重畳して洗浄することができる。

【0030】本発明の多孔質表面の洗浄方法は、前記基体を回転させながら、前記基体の多孔質表面に溶存ガスの濃度が5ppm以下となるように脱気し且つ前記高周波の超音波を重畳した純水シャワーを吹き付けて洗浄することもできる。

【0031】本発明の第5の多孔質表面の洗浄方法は、少なくとも表面に多孔質構造を有する基体の多孔質表面の洗浄方法において、前記基体の多孔質表面を親水性に処理し、親水性とされた該多孔質表面の洗浄を、周波数が600kHzから2MHzの範囲の高周波の超音波を重畳した純水で行い、前記基体の表面に付着した異物を除去するための洗浄をすることを特徴とする。

【0032】本発明において洗浄対象とする多孔質基体は、その表面に前記細孔の開口が露出した構造で、表面開口に連通した細孔構造を有する構造である。

【0033】本発明において除去の対象とする異物は、前記多孔質基体の表面に付着したものであり、大きさは多孔質の孔開口直径よりも大きいものが望ましい。

【0034】本発明の第6の多孔質表面の洗浄方法は、少なくとも表面に多孔質構造を有する基体の多孔質表面の洗浄方法において、前記基体の多孔質表面を親水性に処理し且つ親水性とされた該多孔質表面の洗浄を行う液体に、周波数が600kHzから2MHzの範囲の高周波の超音波を重畳して、前記基体の表面に付着した異物を除去するための洗浄をすることを特徴とする。

【0035】本発明の多孔質表面の洗浄方法は、多孔質表面の親水性処理は、基体表面及び多孔質の孔内壁に酸化膜を形成する処理であることができる。

【0036】本発明の多孔質表面の洗浄方法は、前記多孔質表面の親水性処理は、純水にオゾン溶解したオゾン純水に前記基体を浸漬する処理であることができる。

【0037】本発明の多孔質表面の洗浄方法は、前記多孔質表面の親水性処理は、純水で希釈した過酸化水素水溶液に前記基体を浸漬する処理であることができる。

【0038】本発明の多孔質表面の洗浄方法は、前記液体は、純水にオゾンを溶解したオゾン純水であることができる。

【0039】本発明の多孔質表面の洗浄方法は、前記液

体は、純水で希釈した過酸化水素水溶液であることができる。

【0040】本発明の多孔質表面の洗浄方法は、多孔質表面の親水性処理は、基体表面及び多孔質の孔内壁に酸化膜を形成する処理であり、前記基体の多孔質表面の洗浄後に、少なくとも基体表面の酸化膜を除去することができる。

【0041】純水とは、不純物をできるかぎり取り除いた水である。半導体プロセスにおいて、洗浄に用いられる純水としては、作製される半導体デバイスの集積度等から種々のレベルの水が用いられている。本発明では、以下のような基準を満たす水を純水として用いた。

【0042】Resistivity [$M\Omega \cdot cm$] >17.5
Particle [個/ ml] <20 (0.1 μm を越える大きさの粒子について)

Bacteria [個/100 ml] <50

Total silica [ppb] <5

TOC [ppb] <50

(Total organic carbon)

DOC [ppb] <50

(Dissolved oxygen concentration)

Metallic ion [ppt] <500

【0043】

【発明の実施の形態】以下に本発明の実施形態を示すが、いずれの組み合わせも本発明の範囲内である。

(実施形態1) 本発明の多孔質表面の洗浄方法は、周波数が200kHzから8.4MHz、好ましくは600kHzから2MHz、より好ましくは800kHzから1.6MHzの範囲の高周波帯域の超音波を純水に重畳させて多孔質基体の表面に照射するものである。

【0044】本発明の多孔質表面の洗浄方法は、図2のように表面に多孔質構造を有する基体であれば、基体の材料は特に限定されない。例えば、Si、GaAs等の半導体材料、セラミック材料等を用いることができる。図2は、Si多孔質基体の細孔の内壁面に化学蒸着法等を用いて非晶質Si、多結晶SiあるいはGaAs等の半導体薄膜や金属蒸着からなる層を堆積した構造を表す。

【0045】以下、本発明の多孔質表面の洗浄方法の一例として多孔質シリコン基板の洗浄を取り上げて説明する。

【0046】超音波により除去可能な異物の大きさは周波数により決まる。例えば、800kHz以上の高周波で除去可能な異物の大きさは約0.1 μm で、この時異物に与えられる分子加速度は地球表面の重力加速度のおよそ25万倍にも達し、この運動エネルギーにより異物が除去されると言われている。また、波長は純水中で0.8mmと短く、液面で乱反射し、一部大気に透過するために純水中では低周波帯域の超音波のような定在波をほとんど発生せず洗浄ムラが少ない。

【0047】波長が短く指向性が高いことから、基板表面に平行に超音波を作用させれば微細で脆弱な多孔質シリコン表面へのダメージを小さくすることができる。しかも高周波は、振幅が小さく、基板表面のこすり回数も多いことから異物の除去効果に優れており、しかも純水中でのイオンの発生によりその比抵抗が低減されることから基板の自己帯電による異物の再付着が少ない。

【0048】ところが、超音波洗浄を多孔質シリコン表面の洗浄に利用した例はなく、ましてや、純水で多孔質シリコン表面の異物を除去した例も未だ無い。本発明者は多孔質基板はバルク基板と異なり高周波をかけた純水で洗浄を行おうとする場合、多孔質基板の特質により高周波に一定の範囲があることを見出した。この点について、図1を用いて説明する。基板の超音波洗浄では、その使用周波数は除去しようとする異物粒子のサイズによって決まってくる。例えば、図1から基板から1 μm の粒子サイズの異物を除去しようとする80~90kHz程度の周波数の超音波、0.1 μm の粒子サイズの異物を除去しようすると800~900kHz程度の周波数の超音波をかければよい。

【0049】しかし、多孔質Si基板においては本発明者の実験によれば、図1に示すように200kHzより下では多孔質の崩落が見られ、8.4MHzを超えると同様に多孔質の崩落が見られる。これは、超音波を洗浄に使用することでバルク基板には無い問題が多孔質基板では発生するからである。

【0050】既に説明したように、多孔質の構造は p^+ 型や p^- 型あるいは n^- 型の多孔質シリコンでは数百オングストローム以下の微細な構造であり、本発明者の実験によれば、200kHzより下の周波数の超音波を使用するとキャビテーションにより脆弱な多孔質表面が崩落する。

【0051】また、本発明者の実験によれば、8.4MHzを超える周波数の超音波を使用すると微細な多孔質構造自体が共振し同様に多孔質が崩落する。共振周波数は多孔質の構造に依存し、 n^+ 型多孔質シリコンのように孔径やシリコン壁の厚みが数百nmから数十 μm の比較的大きな多孔質構造では使用できる超音波の下限の周波数は更に高くなる。

【0052】従って、多孔質シリコン表面の超音波洗浄は、200kHzから8.4MHzの周波数帯域、好ましくは600kHzから2MHzの高周波に設定される。より好ましくは、800kHzから1.6MHzの範囲のメガソニック洗浄と呼ばれる周波数帯域の高周波の超音波を使用すれば、多孔質構造の崩落の危険を避けることができる。

【0053】なお、高周波洗浄に関しては、既に特開昭51-2264号公報に200kHz~5MHzの範囲の高周波の超音波で半導体ウエハの洗浄を行うことが開示されているが、これは過酸化水素及びアンモニア(薬

液)に高周波の超音波をかけるものであって、純水による多孔質基体の洗浄の開示はない。また、特開平6-275866号公報にポーラス半導体に超音波を印加した純水中に浸漬することが開示されているが、これは純水に浸漬することで発光特性の改善を図ったものであり洗浄を意図したものではなく超音波の周波数の開示もない。さらに従来技術として説明した、信学技報、SDM95-86、ICD95-95、pp.105-112、1995年7月においてもバルク基板を超音波を印加した薬液で洗浄し、高周波をかけた純水でリンスすることは開示されているが、純水による多孔質基体の異物除去のための洗浄の開示はない。

【0054】一方、多孔質シリコンの超音波洗浄特有のその他の問題として、洗浄中の気泡の発生が挙げられる。

【0055】陽極化成処理あるいはその後の乾燥により多孔質シリコンの内部に取り込まれた気体は、超音波洗浄中に孔外に純水と置換して排出され、疎水性の場合には基板表面に気泡として付着する。この気泡は、超音波の伝搬を阻害して異物の除去効果を低下させ、しかも異物の吸着を促し基板への再付着の原因となる。

【0056】また、気泡は基板構造以外の要因によっても発生する。一般に、気泡は低周波の超音波ではキャビテーションにより発生するが、高周波の超音波でも純水中の溶存ガスにより発生する。多孔質シリコン表面に付着した微小な気泡は、衝撃波を利用しない高周波洗浄では除去できないが、超音波洗浄中に基板を間欠的に純水中から引き上げることで除去することができる。

【0057】一方、超音波洗浄に限定されるものではないが、複数の基板を一括してキャリアに収納し洗浄浴槽に漬けるバッチ式洗浄の問題として、一般に洗浄中の基板支持に使用されるテフロン製洗浄キャリアは純水に漬けるだけで帯電し、キャリア端位置の基板が誘導帯電し異物を吸着するという問題がある。

【0058】現在ではキャリア・レスのバッチ式洗浄も可能であるが、キャリアを使用する場合はキャリア端に洗浄時のみ使用するダミー基板を配置することで、その他のキャリア位置の基板への異物の付着を回避することができる。また、多孔質シリコン層が片面にだけ形成される場合は、キャリア端に多孔質シリコン基板を反転してセットし、その他の基板は正転してセットすることでも多孔質表面への異物の付着を回避することができる。これはバッチ式洗浄の場合の対策で、回転中の基板表面に純水シャワーに高周波超音波を重畳して表面洗浄する枚葉式のスピナー洗浄の場合はこの操作は不要となる。

【0059】純水シャワーによる洗浄では、ノズルと流水との摩擦帯電による基板の帯電による異物の吸着が問題となるが、高周波を重畳することで純水の比抵抗を下げてこの問題を回避することができる。但し、シャワー

による洗浄を利用する場合は、高周波振動のみで異物を除去し、多孔質シリコンの崩落を避けるような水圧条件に下げて洗浄することが求められる。

【0060】このように本形態によれば、純水と高周波超音波のみで多孔質シリコンの崩落を回避して表面の異物を除去することができる。

【0061】また、多孔質内壁を熱酸化した多孔質シリコン基板の表面に新たに付着する異物が、最表面層の酸化膜を希釈フッ酸貯水槽でエッチングした後に疎水性表面に再付着したものを純水での高周波超音波洗浄することにより除去することもできる。

(実施形態2)既に述べたように、本発明者らの研究によると、陽極化成法で多孔質構造を形成し、純水でリンスした多孔質シリコン基板の表面には、レーザ反射強度分布から得られる0.3 μ m以上の異物が直径5インチのウェハ中に数百個も付着することが分かった(図28)。異物付着の原因としては、陽極化成装置や電解液混入異物、処理中の作業からの発塵が考えられ、また高濃度フッ酸電解液中の陽極化成のために多孔質シリコン表面が疎水性となり、シリコン基板が静電気帯電しやすく異物を吸着することが考えられることから、その付着防止は容易ではない。

【0062】また、多孔質構造は微細且つ緻密な構造で、しかも長大な細孔を有する構造であるために、従来のRCA洗浄のような化学的湿式洗浄で薬液を使用すると細孔内部深くに薬液が侵入し、長時間の純水リンスを施しても完全に薬液を排除することが難しく、エピタキシャル成長等の後プロセスに悪影響を与える。

【0063】このような問題は多孔質シリコンの構造に起因するものであり、本発明者らの経験は特異なものではなく、従来、多孔質シリコン表面の積極的な洗浄が行われなかった理由も同様の問題によるものと考えられることが出来る。

【0064】実施形態1は、従来は好ましい洗浄方法が無かった微細で脆弱な多孔質構造体の表面洗浄方法として、純水に周波数が200kHzから8.4MHzの範囲、好ましくは600kHzから2.0MHz、より好ましくは800kHzから1.6MHzの範囲の高周波の超音波を重畳した純水で洗浄する方法であった。

【0065】但し、純水を使用して超音波洗浄を実施すると、高周波の場合においても純水から気泡が発生し、特に表面酸化膜を除去した疎水性表面を有する多孔質シリコン表面に気泡が付着するという現象が観察される。

【0066】表面に付着した気泡は、特に超音波を重畳した純水浴槽に被洗浄基板を浸して洗浄する場合には排除されにくい。即ち、基板に付着した微小な気泡は洗浄中の流水によっても排除されず、気泡が小さな間は自身の浮力のみでは基板表面を移動することさえ出来ずに固着する。気泡は、超音波の伝搬を妨害して洗浄効果を低下させるだけでなく、気液界面に純水中の微小な異物を

引き寄せて、逆に被洗浄基板表面を異物で汚染する。

【0067】そこで、実施形態1はこの様な気泡発生による被洗浄基板の逆汚染の問題を回避する方法として、洗浄中に被洗浄基板を純水槽から定期的に引き上げて気泡を除去することで、異物による逆汚染を回避して高周波の超音波による洗浄効果を実現する方法でもあった。

【0068】図3は、ウェハ上に残る気泡の様子を表す。図3(a)は、純水中での超音波洗浄において気泡の除去を行わなかった場合の直径5インチのバルク・ウェハ表面の0.2 μ m以上の異物の位置と個数を、また図3(b)は5分毎の引き上げによる気泡除去を行った場合の同様の異物の位置と個数を示す。図3(a)と図3(b)の対比から明かなように、気泡の除去を行わなかった場合には気泡上昇方向に沿って異物が密集し、気泡除去によりこの傾向は軽減されている。

【0069】この洗浄方法で疎水性表面を有する多孔質シリコンを常温のオーバー・フロー純水槽に950kHzの超音波を重畳して5分毎に基板を気泡除去のために純水槽から引き上げて20分間洗浄した場合には、従来洗浄できなかった多孔質基板表面の異物を30%から40%程度除去することができ、更に同一洗浄を20分間繰り返すと洗浄前の異物の60%から80%も除去することができる。

【0070】但し、表面に酸化膜を有する親水性の多孔質シリコン表面においてはこのような気泡の固着は起きず、速やかに気泡は水面上昇して排除されることから異物による基板の汚染は回避され、定期的な基板の引き上げを行わなくても高周波の超音波洗浄で90%近くの異物を除去することができた。

【0071】実施形態1では、純水に高周波数領域の超音波を重畳した純水で洗浄するとともに、洗浄中に被洗浄基板を純水槽から定期的に引き上げる洗浄方法により、異物を除去している。

【0072】しかし、用途によってはより一層の異物除去が望まれる場合がある。ところが、上記の洗浄方法において、更に異物を除去するために超音波純水中での洗浄時間を長くすると、作業効率の問題のみならず純水による自然酸化膜の形成の可能性もある。そして、この洗浄効果は、純水温度を高温にしても改善することがない。

【0073】また、洗浄中に純水槽から定期的に基板を引き上げる方法は、例えば洗浄を作業者の労力に頼る場合は窮めて煩雑な作業となる。さらに、定期的な引き上げによる気泡除去操作を行っても、洗浄中の気泡の発生及び基板への付着を完全に回避することは困難であり、洗浄の再現性や安定性の面からはより改善が望まれる。

【0074】そこで、実施形態2は、更に研究を重ねた結果、溶存ガスを脱気した純水を使用して洗浄することで超音波洗浄中の気泡の発生及び基板への付着による純水中異物による基板の汚染を防止する。

【0075】半導体基板の洗浄においては、半導体基板上の酸化防止するために、 O_2 、 CO_2 を脱気することは知られている。ただし、還元性ガスである N_2 は特に問題とされておらず、逆に飽和濃度(25℃で17.8ppm、80℃の温純水では6.7ppmとなる。)まで N_2 を取り込んで洗浄水として用いていた。本発明者は図4に示すように、 N_2 を取り込んだ25℃の純水について、残留酸素濃度を変えつつ、47kHz、950kHzの周波数の超音波で気泡の発生数を調べたところ、47kHzよりも950kHzの周波数の場合の方が気泡の発生数が多く、5ppmではいずれも100個を超える気泡が発生し、この気泡が異物付着の原因となることを見出した。そして純水を80℃に加熱しても気泡の発生を回避することは難しいことも見出した。

【0076】そこで、本発明者は N_2 を含めて脱気を行い、同様に残留酸素濃度を変えつつ、47kHz、950kHzの周波数の超音波で気泡の発生数を調べたところ、47kHzでは6ppm前後、950kHzでは3~5ppmではほぼ気泡が発生しなくなることを見出し、(N_2 を含めて)脱気を行うことで超音波の周波数によらず気泡の発生が抑制され、基体から異物を除去できることを見だし本発明に到達した。

【0077】本発明者がオービスフェア・ラボラトリーズ社(orbisphere laboratories)製の溶存酸素/溶存窒素センサーを用いて給水状態の角型オーバー・フロー槽内の純水中の溶存ガス濃度を詳細に測定した結果では、オーバー・フロー槽の槽底部から給水し、出力600Wで950kHzの周波数のメガソニック超音波を照射した場合には、図5に示すように給水量に依存するもののオーバー・フロー動作としては最適な給水量0.2 m^3/hr から0.4 m^3/hr の範囲では、供給水である純水中の溶存窒素濃度が5ppmから5.5ppm、溶存酸素濃度が3.83ppmから4.3ppmの範囲以下の濃度では槽内全域で気泡が発生しないことを見出した。

【0078】一般に半導体プロセスでは、1次脱気した後に窒素ガスを溶解した純水をユース・ポイントで使用する。

【0079】本発明者も、従来は溶存酸素濃度が7.38ppb、溶存窒素濃度が飽和濃度程度の14.57ppmの純水を使用していたが、溶存酸素のみを脱気しても溶存窒素が5ppm以上存在するとメガソニック照射により気泡が発生した。

【0080】このことから、メガソニック超音波を純水に照射する場合に気泡の発生を抑制する為には純水中の溶存ガスの中で溶存濃度の濃いガスの濃度をコントロールすることが必要であり、少なくとも空気の主な構成ガスである窒素と酸素、及び CO_2 の各ガス濃度をコントロールすることが必要である(Daltonの分圧の法則)。

【0081】ここで空気の主な構成ガスに注目する理由は、一般に洗浄に使用される槽は液面が大気に開放された構造であり、例えばオーバー・フロー動作をしたとしても大気（空気）を構成するガスが液面から液中に再溶解する量を無視することは出来ないからである。

【0082】液面に接する空気の再溶解は貯水槽の場合で顕著であり、例えば脱気水を槽底部から給水して貯水しても槽底部に比べて液面方向での溶存ガス濃度が濃くなり槽内の溶存ガス濃度に分布を作り、時間の経過とともに槽内の分布は高濃度に均一化され、溶存ガスの濃度制御は難しくなる（Henryの法則）。

【0083】一方、オーバー・フロー槽の場合は槽底部から脱気水を供給すれば常に溶存ガス濃度を調整した純水が供給され、オーバー・フローして槽外に廃水されることから槽内の溶存ガス濃度が一定にコントロール出来ると考えられる。

【0084】ところが、実際には給水量によっては液面に達した脱気水が大気と接しガスを再溶解し、一部廃水されずに再び槽内に循環する為に槽内溶存ガス濃度を濃くする現象が見られる。この様な問題を解決する為には、槽構造の最適設計と給水量の最適設定が重要なポイントとなる。

【0085】一例として、本発明者が使用した幅28cm、奥行き23cm、深さ25cmの角型オーバー・フロー槽での溶存酸素濃度（DO値）と溶存窒素濃度（N₂値）の深さ25cm（槽底部）と深さ12.5cm（槽中間）での分布を図6（a）、図6（b）、図7（a）、図7（b）に示す。

【0086】ユース・ポイントで二次脱気した酸素濃度1.88ppb、窒素濃度1.542ppmの純水を槽底部（深さ25cm）から給水量0.3m³/hrで供給し、オーバー・フローさせながら槽内の各位置での溶存酸素濃度と溶存窒素濃度を測定した。

【0087】図中の矢印は槽底部での給水方向を示す。

【0088】ガス種によらず給水口での溶存ガス濃度が最も薄く、槽底部では純水の流れに沿って給水口から遠ざかるにしたがって濃度が濃くなり、深さ12.5cmでは槽底部よりも濃度が濃くなるがほぼ均一な濃度分布を示し、酸素濃度は約150ppb、窒素濃度は約1.8ppmであった。

【0089】ここで、給水口の位置や方向、給水量によっては水流に乱流を生じて槽内濃度が濃くなることから、例えば槽内濃度を二次脱気水の溶存ガス濃度でコントロールする場合には上記のように槽内濃度を低濃度にする最適な設計が必要である。

【0090】また、メガソニック照射を行っているオーバー・フロー槽内の脱気水の溶存ガス濃度は照射時間とともにわずかに濃くなる。

【0091】槽底部から出力600Wで10分間メガソニックを照射したオーバー・フロー内の溶存酸素濃度分

布を図8（a）および図8（b）に、また溶存窒素濃度分布を図9（a）および図9（b）に示す。わずかな変化ではあるが、槽内の溶存ガス濃度を正確にコントロールするにはこの様な実使用条件下での濃度変化も考慮して供給する脱気水の溶存ガス濃度を設定する必要がある。

【0092】すなわち、本発明の表面の洗浄方法は、溶存ガスの濃度が5ppm以下となるように脱気し且つ超音波を重ねた純水で、基体の表面に付着した異物を除去するための洗浄をするものである。なお、溶存ガスの濃度が5ppm以下とは、溶存ガスの種類のいかんを問わず、溶存ガスの濃度が5ppm以下であることを意味するが、一般的には、空気の主成分である酸素、窒素、およびCO₂等の溶存ガスの濃度が5ppm以下であればよい。

【0093】但し、本発明者のメガソニック洗浄実験では図10に示すように、気泡が発生しない境界以下の溶存ガス濃度（溶存酸素濃度5ppm以下、溶存酸素濃度3.8ppm以下）にコントロールした脱気水を使用した場合にはメガソニック照射による洗浄効果は優れているが、極限にまで二次脱気して溶存ガスを低減した脱気水（槽内濃度として溶存酸素濃度150ppb、溶存窒素濃度1.8ppm）を使用した場合には気泡は発生しないが、メガソニック照射による洗浄効果はまったく得られないことも明らかとなった。

【0094】この理由は明確ではないが、メガソニック洗浄の原理が従来から言われているような「音波スクラブ洗浄」のみによるものではなく、低周波超音波洗浄のようなキャビテーションによる「液共振洗浄」との相乗効果による洗浄である可能性を示唆しており、高濃度の溶存ガス存在下でのメガソニック照射による気泡の発生もまた液共振現象の一つの証拠である。

【0095】但し、メガソニック洗浄においてはキャビテーション衝撃により発生する音圧が極めて低いことが知られており、液共振が存在するとしてもキャビテーション現象は微弱なものである。

【0096】超音波振動では周波数の増加とともにキャビテーション半径は縮小すると言われており、音圧がキャビテーションにより発生しているならば、高周波の共振が低周波に比べて密に発生していることと、そのキャビテーション衝撃が微弱であることは必ずしも矛盾しない。キャビテーション半径が小さく、その密度が高ければ、より小さな粒径のパーティクルを除去する能力に優れていることになる。

【0097】周波数によらず、キャビテーション現象は水分子を超音波振動により解裂することで純水中に一種の真空状態の微小空間を作り出し、拡大して、ついにはこの空間が急激に収縮することで音圧を発生しているものと考えることが出来る。

【0098】気泡の発生は水中に溶存しているガスがこ

する基体表面に付着した異物を除去するために、本発明の多孔質表面の洗浄方法を用いることもできる。

【0107】一方、本発明に関連する従来技術では、以下のようになる。最近のサフ・ミクロン或いはフイア・ミクロンの超LSIを実現するには自然酸化膜の形成を抑制することが求められており、森田らは、純水中での自然酸化膜の形成に洗浄に使用する純水中の溶存酸素が極めて重要な因子となっており、溶存酸素を極限まで除去することが自然酸化膜の形成を抑制するための最低条件であることを報告している（ウルトラ・クリーン・テクノロジー、Vol. 1, No. 1, p. 22-28, 1989年）。

【0108】そして、現在、水中の溶存酸素濃度5ppb以下という極限濃度領域にまで脱気する方法としては、物理的脱気法では膜脱気が、化学的脱気法では還元法に触媒を組み合わせた方法が知られている。特に、膜脱気法は純水の汚染が少なく、酸液以外の溶存ガスも除去できることから最近多く利用されている。

【0109】しかし、これらの技術は基体の異物除去と結びついたものではなく、ましてや多孔質基体の洗浄については全く示唆されるものではない。

【0110】以下、本発明の多孔質表面の洗浄方法について更に説明する。超音波洗浄においては、洗浄中に気泡が発生する。気泡の発生源としては、多孔質シリコン乾燥後に内部に取り込まれた気体が超音波洗浄中に孔外に純水と置換して排出される以外に、洗浄に使用する純水中に溶解した酸素や窒素の様な溶存ガスが超音波のキャビテーションにより気泡となる。

【0111】疎水性基板表面に固着した気泡は、超音波の伝搬を阻害して異物の除去効果を低下させるばかりか、基板への異物の吸着を促し異物による汚染及び洗浄効果の低下の原因となる。

【0112】上述したように、多孔質シリコン表面に付着した気泡は、超音波洗浄中に基板を間欠的に純水の中から引き上げることにより除去することができるが、気泡が発生の原因の一つが洗浄に使用する純水の溶存ガスにある場合には、この様な工夫をしても洗浄効果には目すら限界がある。

【0113】既に説明したように、酸化して親水性とした多孔質シリコン基板表面の純水による高周波の超音波洗浄では90%程度の異物が除去されることから、多孔質内部に取り込まれた気泡の脱気による洗浄妨害の程度は純水からの気泡の発生による問題に比べて軽微であると考えられる。

【0114】疎水性表面を有する多孔質の場合にも、多孔質内部から脱気した気泡が表面に固着する量は純水から発生する気泡の量に比べて遥かに少ないと考えられる。

【0115】しかも、多孔質内壁も疎水性の場合には気泡そのものが脱気されにくい為、更に洗浄の妨害要素と

の真空状態の空間に脱気され、次に空間が収縮する速度が空間内のガスが純水中に再溶解する速度よりも早くかつガス密度が高いために、行き場のなくなったガスが気泡として残るものと考えることが出来る。

【0099】オーバー・フローしても除去されない疎水性基板に付着した気泡は、超音波照射を中止して極限まで脱気した純水を供給すること数分（2から3分）後に消失する。

【0100】このことから、キャビテーションによる微小真空空間に脱気されたガスは純水に再溶解すると考えられる。

【0101】溶存ガスの濃度を制御すること超音波照射時の気泡の発生を抑制できるのは、この微小真空空間内に脱気放出されるガスの密度を下げることで気泡として残留する量を減らしていることに他ならない。

【0102】但し、極限にまで脱気した純水を使用した場合にメガソニック洗浄効果が現れず、逆にバーチャルの付着増加を招いている理由は明らかではない。

【0103】想定としては、キャビテーション現象に溶存ガスの寄与が存在する為か、即ち微小空間が真空と溶存ガスの空間内への放出（脱気）、収縮時の純水の再溶解の繰り返し過程により成り立っている為か、従来から言われているようなメガソニック照射による基板の電位変化および純水中の溶存ガスからのイオン種の発生による電気化学的な作用によるものが考えられる。

【0104】上記本発明の表面の洗浄方法は多孔質表面の洗浄方法の実験の過程で見出されたものであるが、気泡が異物の付着の要因になることは多孔質表面に特異なものではなく、例えばシリコンウエハ、SOI基板の洗浄等にも適用することができる。本発明は表面が疎水性である基体の洗浄に好適に用いられるものであるが、表面が親水性である基体においても気泡の発生が抑制されればより確実に異物付着を防止できる。

【0105】本発明の多孔質表面の洗浄方法は、200kHzから8.4MHz、好ましくは600kHzから2MHz、より好ましくは800kHzから1.6MHzの範囲の高周波帯域の超音波を純水に重畳させて多孔質シリコン基板の表面に照射するとともに、溶存ガスを脱気した純水を使用して洗浄することで超音波洗浄中の気泡の発生及び基板への付着による純水中異物による基板の汚染を防止して、疎水性表面を有する多孔質シリコン表面においても短時間に且つ安定して洗浄を実現するものである。

【0106】本発明の多孔質表面の洗浄方法は、表面に多孔質構造を有する基体であれば、基体の材料は特に限定されない。例えば、Si、GaAs等の半導体材料、セラミック材料等を用いることができる。また図2に示すように、Si多孔質基体の細孔の内壁面に化学蒸着法等を用いて非晶質Si、多結晶SiあるいはGaAs等の半導体薄膜や金属薄膜からなる層を堆積した構造を有

なりにくい。従って、気泡発生の原因の一つが洗浄に使用する純水の溶存ガスにある場合には、基体の洗浄効果をより高めるためには、本発明のように純水中の溶存ガスを脱気して使用することが最も効果的である。

【0116】これは、純水槽に基板を浸して超音波を水中で重畳して洗浄する場合に限らず、純水シャワーに超音波を重畳して基板に吹き付けて洗浄する場合においても効果を発揮する。

【0117】水に溶存するガスは、25℃、1気圧の空気が水に接触している場合に水中の溶存酸素濃度は8.26ppm、溶存窒素濃度は13.9ppmにのぼると考えられる。

【0118】一般に、半導体分野で使用される純水は純度を維持するためにポリッシング・システム内の純水タンクを窒素バージして供給される。

【0119】従って、純水中にはほぼ飽和状態で窒素が溶解していると考えられる。例えば、25℃、1気圧における窒素ガス（純度：99.999%）の純水中への窒素の飽和溶解濃度は17.8ppmにもなる。しかも、溶解濃度は水温に依存し、水温が高くなるにつれて溶解可能な濃度は減少する。

【0120】この純水を80℃に加温すると溶解可能な濃度は6.7ppmとなり、その差の11.1ppmもの余剰な窒素が気泡として発生することになる。

【0121】膜脱気装置を使用して純水中の溶存ガスを飽和濃度以下に除去すれば、加温による気泡の発生は妨げるが、高周波の超音波を重畳する場合にはこの飽和濃度以下の濃度でも気泡が発生しえるので、極限濃度領域にまで溶存ガスを除去することがより望ましい。

【0122】幸いにも、界面に相当する部分に疎水性膜を配置し、2次側を真空ポンプで減圧にすることにより分圧を低下させて1次側の純水の脱気をする膜脱気装置を純水製造装置の出口に接続して使用すれば、現在でも60℃以下の純水で5ppb以下の極限濃度領域の溶存酸素濃度を有する純水を得ることが可能である。

【0123】この様にして純水中の溶存ガスを除去した純水を使用すれば、純水を加温したとしても高周波の超音波による気泡の発生は無くなり、気泡の疎水性基板表面への固着も無くなる。

【0124】気泡の発生を防止したことにより、疎水性多孔質シリコン基板の引き上げ操作を行わなくても従来と同一洗浄時間でさらに異物を除去することが可能となり、洗浄中の純水を加温してもこの効果が損なわれることがない。

【0125】このように、本発明によれば溶存ガスを除去した純水と高周波超音波のみで多孔質シリコンの崩落を回避して表面の異物を高い効率で短時間に除去することができるようになった。

【0126】本形態の作用は、同様の微細で脆弱な多孔質構造を有する被洗浄基板ならばシリコン以外の基板に

対しても有効に作用し、同様に発揮可能なものであり、本発明の作用及びその効果はシリコンに限定されるものではない。

【0127】多孔質シリコンの形成方法としては、フッ酸/純水/エタノール混合電解液中での陽極化成法が一般的であるが、陽極化成中のシリコン基板は化成装置や作業からの発塵により、その表面には多数の異物が付着する。

（実施形態3）実施形態3では、多孔質シリコン表面の親水処理して、超音波洗浄する。多孔質シリコン表面の超音波洗浄は、200kHzから8.4MHzの周波数帯域、好ましくは600kHzから2MHzの高周波に設定される。より好ましくは、800kHzから1.6MHzの範囲のメガソニック洗浄と呼ばれる周波数帯域の高周波の超音波を使用すれば、多孔質構造の崩落の危険を避けることができる。

【0128】ただし、上述した本発明者らによる洗浄方法においては、高周波の超音波印加の場合においても純水から気泡が発生し、特に疎水性基板表面に気泡が付着するという現象が見られる。

【0129】気泡は、超音波の伝搬を妨害して洗浄効果を低下させるのみならず、気液界面に純水中の微小な異物を引き寄せて基板表面を異物で汚染する。気泡の基板表面への付着は親水性表面ではほとんど見られないが、疎水性表面では気泡の付着及び固着を生じ、洗浄槽内の流水や超音波で気泡による異物を付着を完全に排除することは難しい。

【0130】以下、この点について更に詳細に説明する。図11に純水に高周波を重畳した場合の疎水性基板における気泡の付着状況及び異物の移動状況を示す。31は石英製高周波洗浄槽、32は高周波振動板、33は溶存ガスを脱気していない純水、34は気泡、35は異物、36は疎水性表面を有する多孔質シリコン基板、38は高周波進行波を表す。

【0131】一般に低周波の超音波洗浄では純水中のキャビテーションにより気泡が発生するが、高周波洗浄ではキャビテーションが軽減される反面、純水中の高周波振動による局所的な温度上昇で溶存ガスの気化が生じ、気泡が発生する。これらの気泡の源は純水に溶解している酸素や窒素等の溶存ガスである。

【0132】気泡の気液界面は液中よりもエネルギーが大きく純水中の微小異物を集塵して捕獲する。しかも、疎水性基板表面は気体に対してエネルギー的に安定であるために気泡が付着し易く、しかも気泡と基板表面との間に純水が侵入できないために気泡は基板から剥離し難く、例えば直径1mm程度と気泡が小さい間は自身の浮力のみでは基板表面を移動することさえできない。

【0133】基板表面に高周波の超音波を印加すると、その進行波の方向に運動エネルギーを受けるが気泡を移動させるには不十分で、気泡は基板表面に固着する。

【0134】気泡の基板表面への付着は純水中の微小異物の集塵を促し、更に気泡が付着して自身の浮力で基板表面を移動するようになると、その移動経路に沿って集塵した異物を基板表面に付着させて基板を汚染する。

【0135】しかも基板表面に付着した気泡は、基板表面への高周波の伝搬そのものを阻害して洗浄効果を低減させてしまう。即ち、疎水性表面を有する基板の高周波洗浄において気泡の発生があると、基板表面異物の高周波による洗浄と、気泡付着による純水中の異物による基板汚染が同時に進行するために結果的に洗浄効果を低下させてしまう。

【0136】なお、純水シャワーに超音波を重畳して洗浄する場合も気泡の発生及び付着が観察されるが、気泡を除去する為にシャワー圧力を大きくすると脆弱な多孔質表面を崩壊してしまう場合がある。

【0137】本発明者は洗浄効果の改善を行うべく研究を進めた結果、洗浄中の基板を定期的に純水槽から引き上げて気泡をソフトに排除する実施形態1の方法や、洗浄に使用する純水の溶存ガスを予め脱気して気泡の発生そのものを防止して基板の純水槽からの引き上げ操作を不要にする実施形態2の方法を見出した。

【0138】以下、実施形態3の多孔質シリコン表面を親水性処理して、超音波洗浄する説明をする。

【0139】図13に、多孔質シリコン上のエピタキシャル成長までの作製プロセス及び洗浄方法についてフロー図の一例を示す。図中、SPMは H_2SO_4/H_2O_2 混合液、DIWは純水、DHFは希HF液、APMは $NH_4OH/H_2O_2/H_2O$ 混合液、S/Dはスピナー乾燥を示す。

【0140】陽極化成前のバルク・シリコン基板の洗浄は従来と同様の薬液による洗浄であるが、陽極化成による多孔質シリコン形成後からエピタキシャル成長までは基板表面に多孔質の孔開口が露出している。

【0141】フロー図から明らかなように、多孔質シリコンの孔開口が表面に露出している間は一般的にバルク・シリコン基板の洗浄に使用されるようなSPMやAPM或いはHPM($HCl/H_2O_2/H_2O$ 混合液)等の薬液は使用できず、DHFや純水に限られている。

【0142】既に述べたように、陽極化成による多孔質シリコンの形成過程において表面には多数の異物が付着する。

【0143】また、多孔質シリコン基板の表面に単結晶シリコン膜をエピタキシャル成長させる場合には、高温での加熱プロセス中における多孔質構造の構造変化を低減するために、多孔質の内壁面に酸化膜(自然酸化膜を形成や図16の低温酸化工程)を形成することが行われる。更に少なくとも多孔質(シリコン基板)表面の酸化膜を成長直前に選択的に除去してエピタキシャル成長する。この場合、多孔質の孔内壁面の酸化膜は残しておく。具体的には、DHF中での短時間の浸漬により多孔

質シリコン表面の酸化膜が除去され、DHF液が多孔質の孔内深くに侵入する前にDHF槽から基板を引き上げて純水でリンスする。

【0144】例えば、多孔質シリコン上に $1000^\circ C$ 程度の温度でエピタキシャル成長を熱CVD法で形成する場合には、その前に多孔質シリコンの孔内壁を $400^\circ C$ 、1時間の低温で酸化して酸化膜を形成する。

【0145】ところが、熱酸化工程を経ると表面に基板内で百個程度の新たな異物の付着が認められる。このような異物は基板を整列させている石英製ポートと石英製パイプとのこすれによる摩耗により発塵すると考えられる。

【0146】これらの異物は、エピタキシャル成長直前に多孔質シリコン表面の酸化膜を希HF液によるエッチングで除去することから、酸化膜除去と同時に表面からリフトオフされて除去されると考えられがちである。

【0147】しかし、実際には希HF液によるエッチング後の異物の個数はほとんど変化しないか、かえって増加する。これは、多孔質表面の酸化膜が除去されて疎水性となることから、エッチング槽に浮遊した異物が基板引き上げ時の基板の流水帯電により基板に吸着されて再付着するものと考えられる。

【0148】ところで、図13に示すように、陽極化成は高濃度のHF電解液を使用することから、低温酸化後のDHFによる酸化膜除去後と同様に陽極化成後は多孔質シリコン表面は疎水性となる。

【0149】既に述べたように、純水による高周波洗浄中に気泡が発生すると疎水性基板の表面に気泡が付着し、洗浄作用を妨害するばかりか、純水中の異物を基板表面に集塵して汚染する原因となる。図12に疎水性多孔質シリコン基板を基板引き上げや純水の脱気処理を行わずに純水中で高周波洗浄した場合の基板表面異物の付着状態を異物検査装置を用いて検査した結果を示す。図12中に気泡の浮上方向を示す。高周波の進行波も同一方向とした。基板表面に付着した気泡の浮上経路に沿って異物の付着汚染が認められる。

【0150】この為、脱気していない純水を使用する場合は高周波洗浄中に基板の定期的引き上げ操作を、また純水中の溶存ガスを脱気した純水を使用して高周波洗浄を行うことが望まれるのであり、図13において、脱気した純水を使用して高周波洗浄(工程 S_1 , S_2 , S_3)を行っているのはこの為である。

【0151】しかしながら、基体の洗浄において、洗浄中に純水槽から定期的に基板を引き上げる方法は、例えば洗浄を作業者の労力に頼る場合は極めて煩雑な作業となる。

【0152】また、純水中の溶存ガスの脱気は脱気装置出口でのガス濃度を補償することはできても、純水高周波洗浄槽に貯水するような場合には流水下においても大気中からの酸素や窒素の再溶解が短時間で起きるため、洗浄槽内の純水の溶存ガス濃度を補償するためには洗浄

槽の構造やガスシール等に工夫が求められる。

【0153】そこで、本発明者は更に研究を重ねた結果、本発明に到達した。即ち、本発明の実施形態3の多孔質表面の洗浄方法は、純水による高周波洗浄において洗浄効果を発揮しやすいように多孔質表面を酸化して親水性表面とし、親水性とされた表面から純水高周波洗浄により基体表面の異物を取り除くものである。このような異物が除去された多孔質シリコン基板の清浄な表面酸化膜を直前に希HF液によりエッチング除去して、多孔質シリコン表面に単結晶シリコン膜をエピタキシャル成長すれば、良質な単結晶シリコン膜を形成することができる。

(実施形態4) 本発明の実施形態4の多孔質表面の洗浄方法は、高周波洗浄において洗浄効果を発揮しやすいように多孔質表面を酸化して親水性表面とし且つ親水性とされた該多孔質表面の洗浄を行う液体に、高周波の超音波を重畳して基体表面の異物を取り除くものである。

【0154】本形態の多孔質表面の洗浄方法は、表面に多孔質構造を有する基体であれば、基体の材料は特に限定されない。例えば、Si、GaAs等の半導体材料、セラミック材料等を用いることができる。また図2に示すように、Si多孔質基体の細孔の内壁面に化学蒸着法等を用いて非晶質Si、多結晶SiあるいはGaAs等の半導体薄膜や金属薄膜からなる層を堆積した構造を有する基体表面に付着した異物を除去するために本発明の多孔質表面の洗浄方法を用いることもできる。なお、図2のように、多孔質基体の細孔の内壁面に、直接、半導体薄膜や金属薄膜からなる層を形成する場合には、親水性処理により形成された基体表面酸化膜及び内壁酸化膜を除去した後に半導体薄膜や金属薄膜からなる層を形成すればよい。

【0155】既に説明したように、陽極化成直後の多孔質シリコンは電解液として濃HF混合液を使用する為に疎水性表面となっている。この表面に酸化膜を形成すると、その表面は親水性となる。親水性表面ならば、例えば脱気していない純水で高周波洗浄した場合に気泡の発生があっても基板表面への気泡の付着はなく、純水による高周波洗浄が高い除去率を持って発揮できる。

【0156】即ち、図14に示すように、洗浄工程S₁₂の前に低温酸化で基板を親水性とすれば、親水性基板表面では同様に気泡の発生があっても、基板表面は純水に対して安定で濡れ性が良い為に常に基板表面は純水で覆われ気泡の付着を妨害する。

【0157】従って、気泡により集塵された異物が基板に転移することがなく、高周波の伝搬が阻害されることもないので洗浄効果が十分に発揮できる。

【0158】この様に、親水性基板の純水高周波洗浄では定期的な基板の引き上げ操作や、純水の脱気処理等の対策を行う必要がなく、脱気した純水の場合と同様に気泡の発生があっても洗浄中は基板を純水高周波槽に漬け

置きするだけで高い洗浄作用が期待できる。

【0159】シリコン酸化膜表面は親水性であることは衆知である。しかし、多孔質シリコンの低温酸化表面も同様に親水性であることを本発明者は発見した。

【0160】既に図13を用いて説明したように、この低温酸化処理は、高温での加熱プロセス中における多孔質構造の構造変化を低減するために、多孔質シリコン上のエピタキシャル成長前の処理として実施するものであり、本発明の洗浄のために特別に導入するものではない。

【0161】低温酸化膜も高温での熱酸化と同様に基板表面の結晶格子間に酸素原子が割り込むことで形成され、表面に異物がある場合は基板との界面にも形成され、酸化工程中に付着する異物と共に酸化膜のエッチングにより表面から除去される。

【0162】但し、エッチング前の酸化膜表面が清浄でないとエッチング槽に異物を持ち込むことになりエッチング後の基板に異物が再付着する。

【0163】このことから、酸化工程後の洗浄はエッチングによる酸化膜剥離以前に実施することが好ましい。

【0164】従って、図14では多孔質シリコンを酸化等により親水性にした後に純水で高周波洗浄して表面の異物を効果的に取り除いて清浄な酸化膜表面を創出し、エピタキシャル成長等の直前に希HF液による表面酸化膜の剥離を行ってエピタキシャル成長等を行うようにすることで、半導体プロセスで使用できるような清浄な多孔質シリコン表面を提供できるようにしている。

【0165】しかも、希HFエッチング工程での異物の再付着の原因となる酸化膜表面の異物は既に除去されて清浄な酸化膜表面が確保されることから、希HF液槽への異物の持ち込みがほとんど無く、再汚染の問題が軽減される。

【0166】このように図13と図14の製造方法の違いは、熱酸化工程とエピタキシャル成長工程との間に実施する希HF液による多孔質シリコン表面の酸化膜除去工程後の疎水性表面に純水による高周波洗浄を実施していたものを、酸化工程と希HFエッチング工程の間の親水性表面を有する多孔質シリコンに純水高周波洗浄を実施するように変更したことである。

【0167】このように、洗浄のタイミングを変更しただけで、洗浄中の定期的な基板引き上げ操作や純水の脱気等の気泡付着対策を必要とせず、効果的に多孔質シリコン表面の異物を除去することができる。

【0168】なお、親水性処理は熱酸化によらず、後述するオゾン水、過酸化水素水による酸化作用を用いてもよい。この場合、基板は浸漬するだけでもよいが、高周波超音波をかけることがより好ましい。また親水性処理としては、ドライ酸化処理として、高濃度オゾンガス雰囲気あるいは高濃度酸化雰囲気中での大気圧酸化、あるいは上記ガスをベース原料とした減圧下でのプラズマ酸

化による処理等がある。

【0169】一方、陽極化成後の疎水性表面には多数の異物が付着しており、これを熱酸化装置に投入すると異物の種類によっては表面に強固に焼き付いたり、酸化装置の汚染の原因となる。

【0170】図14に示した製造フローでは、疎水性表面の純水による高周波洗浄に純水中の溶存ガスの脱気処理を組み合わせて洗浄している（工程S₁₁）。

【0171】このような脱気処理を含む洗浄工程は、図15に示すような本発明の洗浄方法に置き換えることができる。図15の工程S₁₁は本発明の第2の実施形態による多孔質表面の洗浄方法によるものであり、オゾンを溶解した純水を用いて高周波洗浄を行う。

【0172】衆知のようにオゾンを溶解した純水は強い酸化作用を有する。有機物の除去効果は、有機物の酸化作用によるところが大である。オゾン純水の強い酸化作用は疎水性表面の親水性処理として使用することができ、陽極化成後の多孔質シリコン表面を酸化して親水性表面を創出する効果がある。そしてこの創出された親水性表面に高周波洗浄を行えば、親水性処理と高周波洗浄とが同一工程で行われる。

【0173】しかも、オゾン純水は純水と同様に多孔質シリコンの細孔に侵入してもその後の加熱により容易に蒸気或いは酸素ガスとして排出され、後工程に悪影響を残すことがない。

【0174】オゾン濃度が10～13%程度のオゾン水により形成された多孔質シリコン表面及び孔内壁の酸化膜は低温酸化工程前の自然酸化膜除去の目的で従来から実施しているDHFによるエッチングにより除去される。

【0175】オゾン純水による高周波洗浄は疎水性の多孔質シリコン表面に効果を発揮するが、既に親水性表面を有する酸化された多孔質シリコンの洗浄に適用しても何等問題ない。従って、陽極化成後及び低温酸化後の両方の多孔質シリコンの洗浄に使用することができる。

【0176】更に、湿式酸化による多孔質シリコンの親水性処理の観点からは、オゾン水以外に純水で希釈した2%以下程度の過酸化水素水液（H₂O₂/H₂O）を使用して高周波洗浄することも可能である。

【0177】薬液を使用する洗浄であるが、これも同様に多孔質シリコンの細孔内部に侵入しても容易に排出することができ、後工程に悪影響を及ぼさない。

【0178】なお、図16に示すように、図15の製造フローにおいて、オゾンを溶解した純水を用いて高周波洗浄を行った後に低温酸化を行ってもよい。陽極化成後の多孔質シリコン表面はオゾン純水により酸化膜が形成されており、さらに低温熱酸化処理により多孔質内壁の孔深くまで均一に酸化される。しかも、大気中の酸素によるシリコンの酸化速度は遅く、あえてオゾン純水による酸化膜を除去する必要性はなく、低温熱酸化前の酸化

膜剥離工程は不要となることから、図16のようにさらに工程を削減することができる。

【0179】APM洗浄後には疎水性基板の表面が親水性になることが知られているが、既に説明したようにAPMを疎水性の多孔質シリコンの親水性処理のために使用することはできない。

【0180】

【実施例】次に、実施例によって本発明をさらに詳しく説明する。実施例1、2は、実施形態1の例である。

（実施例1）洗浄に使用した多孔質シリコン基板は、RCA洗浄したp⁺型の直径5インチのシリコン基板の片面に陽極化成法でおよそ10μm厚の多孔質シリコン層を形成したもので、純水リンス、スピナー乾燥後に、表面異物検査装置を用いて異物の個数を測定した。

【0181】次に、図17に示すように純水1をオーバー・フローした石英槽2に上記多孔質シリコン基板3を化成バッチ順に洗浄キャリア4にセットし、石英槽2を通して高周波超音波槽5の振動子6から周波数約1MHz、電力150Wの高周波超音波を基板3に平行に印加して洗浄した。

【0182】キャリア端には、洗浄用ダミーとしてRCA洗浄したバルク・シリコン基板7を配置し、5分毎にキャリア4ごと基板を純水から引き上げて付着気泡を排除し、20分間純水中で洗浄した。

【0183】異物の除去効果を評価するために、洗浄後、スピナー乾燥し、異物測定を行い、再度同様の洗浄を20分間繰り返した後に異物測定をした。

【0184】異物の測定は5インチ基板面内のレーザ反射強度分布から得られ、0.3μm以上の大きさの異物を測定するモードで評価した。

【0185】図18にこの一連の洗浄による異物個数の変化を示す。図18ではキャリア端ダミー7のデータは記載していない。

【0186】図18に示すようにRCA洗浄後（図中、A）の基板表面の異物の個数と比べて陽極化成後（図中、B）は極端に異物が増加することが分かる（既に説明した図9と同一データ）。なお、図18の棒グラフ中のL1、L2、L3の分類は異物からのレーザ反射強度の大まかな大きさの分類を示し、L1、L2、L3の順番に大きくなる（L1<L2<L3）。

【0187】キャリア端にはダミー基板を配置していることから化成1バッチ目のデータはキャリアからの汚染では無く、陽極化成のバッチの順番に依存する。

【0188】従来の純水リンスのみで終わっていた多孔質シリコンは、このように異物で汚染された表面のものが使用されていた。

【0189】これを本発明の純水中での高周波超音波洗浄により20分間洗浄すると（図中、C）、表面の異物は13%から51%除去され、更に同様に5分毎にキャリア4ごと基板を引き上げて付着気泡を排除した。20

分間の洗浄(図中、D)で化成後の純水リンス後(図中、B)に比べて63%から84%除去された。また、洗浄後の異物検査装置データからは多孔質シリコン表面の崩壊による凹凸変化は無かった。

【0190】尚、気泡の除去を行わない場合は、特にL1サイズの微小異物が基板を気泡上昇方向(実施例においては超音波伝搬方向と一致する)に沿って、基板を横断するように集合付着する現象が見られる。

(実施例2)次に、多孔質シリコン表面でのエピタキシャル成長で不可欠な前処理である低温酸化と表面酸化層除去後の高周波超音波洗浄の例を示す。

【0191】実施例1において陽極化成後に純水で高周波超音波洗浄した多孔質シリコン基板(図中、D)を400℃、1時間の酸素雰囲気中で低温酸化し(図中、E)異物測定を行ったところ、図18に示すように新たに異物が付着した。

【0192】これは、酸化炉内及び工程作業中に付着したもので、従来の純水リンスのみの多孔質シリコンでは化成直後の異物個数に重畳されるものである。

【0193】これを上記同様の方法でキャリアにセットして希釈フッ酸に漬けた後、実施例1の洗浄装置(図17)で純水オーバー・フロー高周波超音波洗浄を、5分毎にキャリアごと基板を引き上げて付着気泡を排除しながら20分間行った(図中、F)ところ、図18に示すように酸化直後に比べて54%から80%の異物が除去され、何れの多孔質シリコン基板も65個以下になった。

【0194】これは酸化膜剥離工程で異物が表面からリフト・オフされる除去作用との相乗効果と考えられるが、従来の希釈フッ酸及び純水リンスのみでは、いったんリフト・オフされた異物が疎水性基板の流水帯電により再付着し数百個程度の異物が検出されることから、高周波超音波洗浄により異物の除去と再付着防止が効果的に行われた結果と考えることができる。

【0195】また、前記実施例1と同様に洗浄後の多孔質シリコン表面の異常は検出されなかった。

【0196】上記実施例1及び実施例2において実施した純水中での高周波洗浄における付着気泡の除去効果について説明する。

【0197】気泡による吸着は微小な異物で顕著で、かつその基板表面への集合付着状態は顕著である。ただし、すでに説明した様に超音波洗浄においては高周波帯域であっても純水中の溶存ガスからの気泡の発生が観察され、さらに多孔質シリコン基板を乾燥させた場合にはその細孔内の気体(空気)が純水と置換されて孔外に排出されるために気泡が発生することが考えられる。基板表面に付着する気泡の起源がいずれにあるのかを明らかにするために、その評価は多孔質構造が形成されていない疎水性のバルク基板表面の0.2μm以上の異物によって行った。

【0198】図19は、バルク基板を予めRCA洗浄して表面の異物個数を最小にし、希釈フッ酸に漬けた後、純水で5分間リンスし、スピナー乾燥して異物個数を測定した結果を示す図である。キャリア端の基板の異物個数が、他の位置での基板に比べて多いことが明らかである。これは、従来から知られているキャリア帯電による最接ウェハの誘導帯電によるものと考えられる。図中のスロット位置を示す番号は、従来半導体工業分野で多用されているウェハ・キャリアのスロット番号を表わし、キャリア端部から5mmピッチで1番から25番まで等間隔に形成されている。

【0199】図20は、上記5分間の純水リンス工程において周波数1MHz、電力150Wの高周波洗浄を実施した場合の異物個数を示す図である。図20に示すように、高周波洗浄により基板の異物個数は低減されるが、ウェハキャリアのスロット位置によっては、逆に微小な異物(L1)が増加する基板がある。

【0200】この増加した異物は、キャリア内でのスロット位置および基板内での位置分布から気泡上昇方向及び超音波伝搬方向に対して平行に密集していた。

【0201】このことから、単に純水中で超音波洗浄すると、目的に反して基板を異物で汚染することが分かる。

【0202】図21は、キャリア端の基板の異物測定面のみをキャリア側に対して反転してセットし、その他のキャリア内のウェハは正転してセットして、さらに5分毎にキャリアごと基板を高周波純水浴槽から引き上げ、再度純水に漬けるという操作を20分間に渡って繰り返すことで気泡の除去を行った場合の異物個数を示す図である。

【0203】洗浄時間による効果も有るが、気泡の除去により図20と比較してキャリア内の各位置でRCA洗浄後の純水リンス並み(図19)に減少し、基板内での密集も無くなった。

【0204】以上の結果から、異物の基板汚染の原因として、純水からの高周波超音波による気泡の発生および疎水性基板表面への付着が明らかとなった。

【0205】このことから、上記例では5分毎に基板を純水中から引き上げたが、同一洗浄時間内により短時間毎に基板の引き上げ操作を繰り返すことで、純水中での洗浄時間内での気泡の付着数をさらに減少させることで洗浄効果を高めることができる。

【0206】キャリア端における反転基板の異物も同様に減少しているが、これが高周波洗浄のみによるものか、反転セットとの相乗効果によるものかを明らかにする。

【0207】それぞれキャリア端のバルク基板を正転及び反転してセットし、洗浄能力の最も高いRCA洗浄を行い0.2μm以上の異物を数えた。

【0208】図22は正転状態での洗浄後、図23はよ

りキャリアからの誘導帯電の影響が大きいキャリア最終端のスロットに反転状態でバルク基板をセットして洗浄した場合の異物数である。

【0209】正転状態では、希釈フッ酸に漬けた場合と同様にキャリア端基板の異物数が突出しているが、反転セットにより他の基板と比較しても差異が認められない程度に数が少ない。

【0210】このことから、前記実施例3の図21での反転セット基板の高周波洗浄後の異物数の減少には、セット方法による付着回避の効果も含まれていることが分かる。

【0211】このように、バッチ式浴槽において高周波洗浄を行う場合には、キャリア端基板のセット方法と気泡の付着防止に留意すべきである。

【0212】尚、上記実施例はバッチ式の洗浄装置を用いて具体例を説明したが、本発明の洗浄効果は装置構成に限定されるものではない。

【0213】同様に、周波数及び高周波電力、洗浄時間、液温度等の条件は、本発明の洗浄効果を証明する一例であって、本発明は周波数帯域(600kHzから2MHz)にのみ限定され、他の条件は任意に設定可能である。

【0214】即ち、本発明の実施例では純水に高周波を重畳した場合について説明したが、純水に界面活性剤やオゾン等を微量添加した場合には有機物や異物の除去効果は公知であることから、本発明に特有の多孔質シリコン表面の高周波洗浄にこれらを組み合わせた方法は本発明から容易に想定可能である。

【0215】また、上記実施例においては多孔質構造を有する基板材料としてシリコン半導体の例を掲げたが、本発明の目的は微細且つ緻密で脆弱な多孔質構造をその洗浄表面に有する基板の洗浄を目的としたものであることは上記説明において明白であり、同様の多孔質構造で有れば良く、基板材料に限定されるものではない。

(実施例3) 実施例3、4は実施形態2の例である。実施例5に使用する膜脱気装置1は、図24に示すように従来の純水製造装置12と超音波洗浄装置13の間の純水供給管の途中に接続して使用する。膜脱気装置11から作り出された純水は空気の取り込みを防ぐために超音波洗浄装置13の底部から放出されることが望ましい。

【0216】これにより、超音波洗浄装置13には溶存ガスの溶存濃度がそれぞれ5ppm以下の純水が供給される。

【0217】脱気した純水を使用して、流水オーバーフローした石英槽に表面の自然酸化膜を除去した疎水性表面を有する多孔質シリコン基板を洗浄キャリアにセットし、20分間浸漬して石英槽を通して高周波超音波槽の振動子から、電力150Wで高周波超音波を基板に平行に印加して、超音波洗浄(周波数950kHz)を実施した。浸漬のみで、基板の引き上げ操作は行わなかつ

た。図28は多孔質シリコン基板と高周波進行波との関係を概略的に示したものであり、このように多孔質シリコン基板の洗浄面と高周波進行波の進行方向とを平行に配置することで多孔質シリコン基板に付着した異物の除去効果を高めることができる。

【0218】脱気した純水では高周波超音波印加による気泡の発生は全く見られず、基板表面の気泡の固着も見られなかった。

【0219】図25には脱気していない純水を使用し5分毎の基板引き上げ操作を行って同一超音波条件で20分間洗浄した場合と、更に同様の洗浄を20分間(合計40分)実施した場合、また脱気純水の浸漬のみの上記本発明の洗浄条件で洗浄した場合の多孔質表面の異物除去率をそれぞれ比較して示す。

【0220】本発明の20分間の洗浄による除去率は90%に達し、脱気していない(N_2 は飽和濃度)純水による高周波洗浄での40分間の洗浄(60~80%)と比べても優れている。

(実施例4) 本発明の洗浄効果は上記実施例3のような純水槽での基板の浸漬洗浄に限定されるものではない。

【0221】例えば、既に提案したような自転する基板の表面に高周波の超音波を重畳した純水のシャワーを吹き付けてスピナー洗浄する場合にも、図25に示すように脱気した純水を使用することで気泡の発生を防止し、気泡による超音波の伝搬妨害の問題を回避することができる。

(実施例5) 実施例5~8は、実施形態3の例である。実施例5の多孔質シリコン基板のエピタキシャル成長までの洗浄フローは図13に示した洗浄フローと同じである。ただし、ここでは洗浄工程 S_2 、 S_3 は行っていない。より付着する異物の数を減少したい等の要請がある場合には、適宜洗浄工程 S_2 、 S_3 を行ってもよいことはもちろんである。

【0222】陽極化成直後は疎水性表面と成っているために、純水による高周波洗浄中は定期的な基板の引き上げ操作か純水の脱気処理を行って基板に気泡が付着するのを避ける(ここでは、純水の脱気処理を行った)。

【0223】洗浄は洗浄用テフロン・キャリア端のダミー基板1枚と24枚の多孔質シリコン基板を一括して処理し、基板は漬け置きのみで950kHzの周波数で高周波出力150W、常温、流水オーバーフローの条件で20分間行った。

【0224】また、純水は溶存ガス濃度を5ppb以下に脱気して使用した(工程 S_1)。この洗浄により、陽極化成工程で付着した異物の90%程度を除去することができた。

【0225】洗浄した多孔質シリコン表面は疎水性であるが、保管基板中に自然酸化膜が形成される。従って、低温酸化処理の直前に再び純水による高周波洗浄と、DHFによる自然酸化膜の剥離を行い、乾燥酸素中、40

0℃、1時間の低温で熱酸化膜を形成する。

【0226】低温酸化後の表面は親水性表面となるが、酸化工程中に新たに百個程度の異物が基板表面に付着する。この為、酸化後に純水による高周波洗浄を行って表面の異物を除去し、清浄な酸化膜表面と創出して専用の箱に保管する。

【0227】酸化後の多孔質シリコン表面は親水性となっているために、気泡の基板表面への付着防止対策は必要なく、基板は脱気していない純水による高周波洗浄槽に漬け置きして洗浄することができる。

【0228】洗浄条件は、脱気していない純水を使用し、基板は漬け置きのまま950kHzの周波数で高周波出力150W、常温、流水オーバー・フロー槽に漬け置きで20分間洗浄した。

【0229】この洗浄により、酸化工程で付着した異物の90%が除去できた。酸化、洗浄後の保管は酸化膜で覆われているので長期に及んでも多孔質シリコンの応用上何等問題は生じない。

【0230】保管していた酸化膜付きの多孔質シリコン基板は、エピタキシャル成長装置に投入する直前にエピタキシャル成長装置で処理可能な枚数だけDHFで多孔質シリコン表面の酸化膜のみを剥離除去してエピタキシャル成長する。

【0231】この時、エピタキシャル成長は多孔質シリコンの表面を起源として膜形成が行われるため、DHFによるエッチング工程では多孔質シリコンの孔内壁の酸化膜は残して置く。

【0232】上記の純水による高周波洗浄に使用する純水は基板の表面状態により脱気したものとししないものの二種類を使用した。疎水性（陽極化成後）、親水性（低温酸化後）共に脱気した純水を用いてもよく、（脱気を行わず）基板の引き上げ操作を行ってもよい。

（実施例6）次に、エピタキシャル成長までの多孔質シリコン基板のその他の洗浄方法の実例に関して説明する。

【0233】図15に本実施例の洗浄フローを示す。上記の実施例5の陽極化成後の疎水性多孔質シリコン表面の洗浄には脱気した純水を使用して高周波洗浄を行ったが、本実施例においてはオゾン10～13%程度溶解したオゾン純水を使用して同様の条件で高周波洗浄を行った。

【0234】オゾン純水は衆知の純水の電気分解と中空糸フィルターを組み合わせた湿式オゾン生成装置から得られたオゾン・ガスを純水に溶解させた使用した。

【0235】陽極化成後のオゾン純水により多孔質シリコンの表面及び孔内壁に形成された酸化膜は従来と同様の低温酸化工程直前のDHFによるエッチングで除去される。

【0236】オゾン純水の使用は新たな装置を付加しなければならないが、純水の脱気に比べて洗浄槽での濃度

管理が容易である。

【0237】本実施例では、既に酸化膜が形成されて親水性となっていることから低温酸化後の高周波洗浄は脱気していない純水を使用して高周波洗浄したが、オゾン純水を使用した高周波洗浄であっても何等問題は生じない（図15の工程S₁₂を工程S₁₁と同じ条件で行うことができる。）。

（実施例7）更に本発明のその他の実施例について説明する。

【0238】洗浄フローは実施例6と同様であるが、図示しないが、陽極化成後の疎水性多孔質シリコン表面の洗浄にオゾン純水で親水性表面にして高周波洗浄していたものを、純水で希釈した2%以下程度の低濃度の過酸化水素水溶液（H₂O₂/H₂O）を使用して親水性にしながら高周波洗浄する方法に変更した。

【0239】洗浄方法は脱気純水やオゾン純水を使用したものと同様、漬け置きでも洗浄効果を発揮する。

【0240】但し、一般には薬液を使用する場合は洗浄槽に薬液を貯めて洗浄するが、本発明の洗浄方法では除去された異物はこの薬液には溶解せず槽内に滞留する。

【0241】このために、本実施例においては洗浄に使用した純水は流水オーバー・フローさせて除去された異物を伴って洗浄槽外に排水し、排水された希釈過酸化水素水溶液は0.1μm程度のパーティクルを捕集するフィルターを通して再度洗浄槽に循環、供給しながら高周波洗浄を行った。なお、消費される過酸化水素水は定期的に定量補充した。

（実施例8）一般に、洗浄槽での洗浄は多数枚の基板を一括して処理するのに適しているが、最近の基板の大口径化の要求からは洗浄槽容積の増大、即ち使用薬液の増加を招くことになる。

【0242】しかも、陽極化成後の付着異物の多さを考慮すると、洗浄槽を使用する場合は異物による基板の再汚染の危険が伴うことから、異物の槽外への排出を効果的に行うことが望まれる。

【0243】この様な問題を解決する方法としては、衆知の薬液シャワーとスピナーによる薬液排出を組み合わせた枚葉式の洗浄装置に、本発明の純水による高周波洗浄を組み合わせたことが考えられる。

【0244】本発明は基本的に純水を使用する洗浄であり、薬液を使用する場合に比べて安価に洗浄できる利点がある。

【0245】しかも、枚葉式のシャワー洗浄は処理能力から陽極化成後の多孔質シリコン表面の洗浄に適している。

【0246】疎水性表面に対する洗浄には、洗浄前の酸化やオゾン水或いは希釈過酸化水素水からなるシャワーで親水性にしながら高周波洗浄することで付着異物を効果的に除去することができる。

【0247】当然のごとく、低温酸化した親水性表面を

有する多孔質シリコン表面の洗浄にも純水シャワーを使用した高周波洗浄を適用することができる。

【0248】以上説明した方法で洗浄された、多孔質表面を有する半導体基体は、MOS-FET等の半導体デバイスを作製するために好適に用いられる。図29

(a)～図29(f)は、このような半導体デバイスを作製するプロセスの一例を示す略断面図である。

【0249】図29(a)に示すように、先に説明した方法で洗浄されたシリコン基板40は、多孔質化されずに残った非多孔質シリコン単結晶領域42(バルク・シリコン領域)と、多孔質シリコン単結晶層41とから成る。まず、このシリコン基板40を酸素雰囲気中で、400℃の温度で1時間加熱することによって、多孔質シリコン単結晶層41の孔の内壁及び多孔質シリコン単結晶層41の表面に酸化膜を形成した。この酸化膜は、後にエピタキシャル層を形成するプロセスなどにおける、温度上昇によって、孔の内部でシリコン原子がマイグレーションを起こし、孔を塞いでしまうのを防ぐために形成されるものである。

【0250】次に、多孔質シリコン単結晶層41の表面を弗酸で処理し、孔の内壁の酸化膜を残して多孔質シリコン単結晶層41の表面の酸化膜を除去した。その後、図29(b)に示すように、多孔質シリコン単結晶層41上に、厚さ0.3μmの非多孔質シリコン単結晶層(エピタキシャル層)43をCVD法によってエピタキシャル成長させた。このような非多孔質シリコン単結晶層43の形成には、分子線エピタキシャル法、プラズマCVD法、減圧CVD法、光CVD法、液相成長法およびスパッター法から選択される方法を用いることができる。この非多孔質シリコン単結晶層43は、上記の厚さに限らず、任意の厚さを選択できるが、典型的には100nm～2μmの厚さに形成される。

【0251】次に、図29(c)に示すように、この非多孔質シリコン単結晶層43の表面を部分的に酸化し、絶縁層44として、200nmの厚さの酸化膜を形成した。この絶縁層44の厚さも、上記の厚さに限らず、任意の厚さを選択できるが、典型的には50nm～2μmの厚さに形成される。

【0252】次に、図29(d)に示すように、この絶縁層44上に、他のシリコン基板45を重ね合わせ、これらの表面を密着させた後、1180℃の温度で5分間の熱処理を行い、貼り合わせを行った。この結果、第1の基板であるシリコン基板40と、第2の基板であるシリコン基板45とが、絶縁層44を介して貼り合わされ、図29(d)のように、非多孔質シリコン単結晶層43が内側に位置する多層構造体50が形成された。

【0253】次に、図29(e)に示すように、上記の多層構造体50から、非多孔質シリコン単結晶領域42を除去し、多孔質シリコン単結晶層41を露出させた。非多孔質シリコン単結晶領域42の除去は、まず、多孔

質シリコン単結晶層41に隣接するわずかな厚さを残して非多孔質シリコン単結晶領域42をグラインダーによって研磨した後、残った非多孔質シリコン単結晶領域42をドライエッチングによって除去した。このような研磨による方法の他にも、多孔質シリコン単結晶層41を境界として、非多孔質シリコン単結晶領域42を多層構造体50から分離する方法を用いることもできる。多孔質シリコン単結晶層41は、非多孔質シリコン単結晶領域42、非多孔質シリコン単結晶層43などに比べて機械的強度が弱いので、シリコン基板45と非多孔質シリコン単結晶領域42との間に基板表面に垂直な引き剥し力、あるいは基板表面に平行な剪断力を加えることによって、非多孔質シリコン単結晶層43にダメージを与えることなく、非多孔質シリコン単結晶領域42を分離することが可能である。その他、非多孔質シリコン単結晶領域42を分離する方法としては、多孔質シリコン単結晶層41にくさび状の部材を挿入する方法や、多孔質シリコン単結晶層41にウォーター・ジェットを吹き付ける方法等を用いることができる。更に、多孔質シリコン単結晶層41の一部に、シリコンの体積に対する孔の体積の割合を示す多孔度(porosity)が他の部分より大きな領域を設けておき、この領域の分離面(切断面)として、非多孔質シリコン単結晶領域42を分離しても良い。このように、非多孔質シリコン単結晶領域42を分離する方法を用いた場合には、短時間に多孔質シリコン単結晶層41を露出させることができ、半導体デバイスの作製を効率良く行うことができる。また、分離された非多孔質シリコン単結晶領域42から、分離の際に残った多孔質シリコン単結晶層41を除去し、必要に応じて平坦化を行った後、部分的に多孔質化を行うことによって、非多孔質シリコン単結晶領域42を図29

(a)のようなシリコン基板40として再び利用することができる。

【0254】次に、図29(f)に示すように、エッチングによって多孔質シリコン単結晶層41を除去し、シリコン基板45上に、絶縁層44を介して厚さの薄い非多孔質シリコン単結晶層43を有する、所謂SOI(シリコン・オン・インシュレーター)基板51が形成された。多孔質シリコン単結晶層41のエッチングには、弗酸と過酸化水素水を含む水溶液をエッチング液として用いた化学エッチング法を用いた。このようなエッチング液によるエッチング速度は、条件によっては多孔質シリコンの方が非多孔質シリコンよりも10⁶倍以上速い。そのため、厚さが均一で、平坦な非多孔質シリコン単結晶層43を残して、多孔質シリコン単結晶層41を選択的に、制御性良く除去することができた。

【0255】最後に、図29(f)に示すSOI基板51を、酸素雰囲気中で、1100℃の温度で1時間熱処理し、非多孔質シリコン単結晶層43の表面を更に平坦化した。この熱処理の後、非多孔質シリコン単結晶層4

3の表面を原子間力顕微鏡で評価したところ、 $50\mu\text{m}$ 角の領域での平均2乗粗さはおよそ 0.2nm であった。

【0256】上記のように形成されたSOI基板51の非多孔質シリコン単結晶層43には、良く知られた半導体プロセスを用いて、MOS-FET、DRAM、太陽電池等の半導体デバイスを作製することができる。

【0257】上記の例では、第2の基板としてシリコン基板を用いたが、石英基板あるいはガラス基板等の光透過性の基板を用いることができる。このように光透過性の基板を用いた場合には、光センサーや液晶ディスプレイ等に好適に用いることができる。石英基板あるいはガラス基板等、第2の基板が絶縁性の材料で構成されている場合、あるいは第2の基板として貼り合わせ面に SiO_2 層等の絶縁層が形成されたシリコン基板を用いる場合には、図29(c)の絶縁層44は必ずしも必要ない。ただし、後で半導体デバイスが作製される非多孔質シリコン単結晶層43を貼り合わせ界面からなるべく離し、不純物等の影響から保護するためには、非多孔質シリコン単結晶層43上に絶縁層が形成される方が望ましい。

【0258】

【発明の効果】以上説明したように本発明は、従来は多孔質構造であるために効果的な洗浄方法がなかった、表面に多孔質構造を有する基板の表面の異物を、高周波超音波により多孔質の崩壊も無く効果的に除去して洗浄することができる。

【0259】しかも、純水だけで洗浄効果を発揮することから、多孔質内部に薬液が残留することによる問題を発生する恐れがなく、従来工程への導入が容易である。

【0260】また、従来の陽極化成処理、或いはその酸化処理後の純水リンス工程に高周波洗浄工程を追加するという簡単な構成で達成できることから、作業性、経済性及び安定性の観点からも導入が容易である。

【図面の簡単な説明】

【図1】超音波洗浄の周波数と除去粒子サイズとの関係、および本発明の周波数範囲を示すグラフである。

【図2】多孔質シリコン基板の一例を示す断面図である。

【図3】浸漬のみ(a)と5分ごとに引き上げた(b)場合の洗浄後のウェハ上の異物の付着状況を示す図である。

【図4】純水中での超音波洗浄の酸素残留濃度と発生気泡数を示すグラフである。

【図5】メガソニック照射領域で気泡が発生しない溶存ガス濃度を示すグラフである。

【図6】槽内溶存酸素濃度分布を示すグラフである。

【図7】槽内溶存窒素濃度分布を示すグラフである。

【図8】メガソニック照射時の溶存酸素濃度分布を示すグラフである。

【図9】メガソニック照射時の溶存窒素濃度分布を示すグラフである。

【図10】メガソニック洗浄における純水中の溶存ガス濃度依存を示すグラフである。

【図11】疎水性基板の高周波洗浄時の、純水による気泡の影響を説明する概念図である。

【図12】疎水性基板で気泡の付着がある場合の、高周波洗浄後の付着異物を表す平面図である。

【図13】純水による多孔質シリコン基板の洗浄の流れの一例を示す図面である。

【図14】多孔質シリコン基板の洗浄の流れの一例を示す図面である。

【図15】多孔質シリコン基板の洗浄の流れの一例を示す図面である。

【図16】多孔質シリコン基板の洗浄の流れの一例を示す図面である。

【図17】本発明の高周波超音波洗浄装置の一例を示す断面図である。

【図18】本発明の高周波超音波洗浄を実施した、陽極化成後から低温酸化後の多孔質シリコン表面の異物個数を示すグラフである。

【図19】本発明の高周波洗浄における気泡の除去効果を説明するグラフである。

【図20】本発明の高周波洗浄における気泡の除去効果を説明するグラフである。

【図21】本発明の高周波洗浄における気泡の除去効果を説明するグラフである。

【図22】洗浄用キャリア内での異物の汚染を説明するグラフである。

【図23】洗浄用キャリア内での異物の汚染を説明するグラフである。

【図24】本発明の高周波超音波洗浄装置と脱気した純水製造装置の構成の一例を示す概念図である。

【図25】本発明の高周波超音波洗浄を疎水性表面を有する多孔質シリコン表面に実施した場合の異物の除去率を、脱気しない洗浄方法と比較したグラフである。

【図26】本発明の高周波超音波洗浄をシャワー・タイプの洗浄装置に適用する場合の装置概念図である。

【図27】多孔質シリコン基板と高周波進行波との関係を概略的に示した図である。

【図28】従来の陽極化成後の純水リンスのみで終了した多孔質シリコン表面の異物の個数を化成バッチ順に示すグラフである。

【図29】半導体デバイスを作製するプロセスの一例を示す略断面図である。

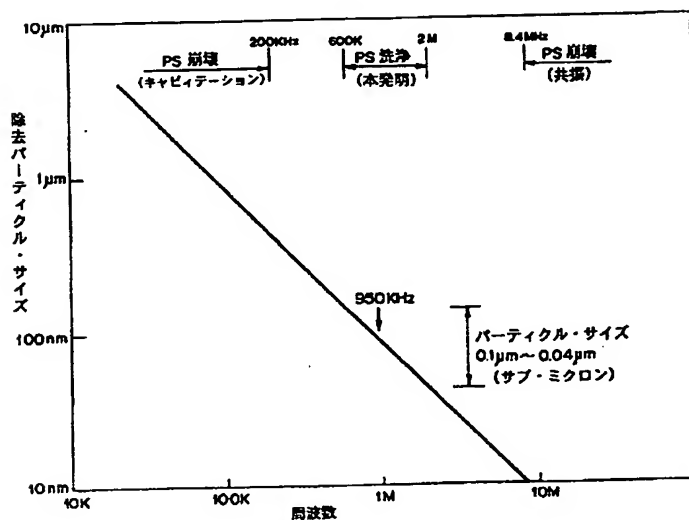
【符号の説明】

- 1 純水
- 2 石英槽
- 3 多孔質シリコン基板
- 4 洗浄用キャリア

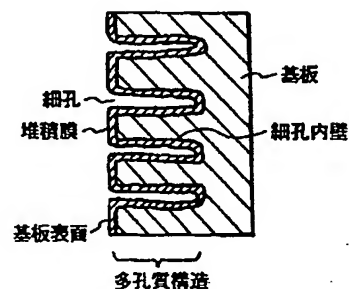
- 5 高周波超音波槽
- 6 振動子
- 7 ダミー基板
- 11 膜脱気装置
- 12 純水製造装置
- 13 高周波超音波洗浄装置
- 31 石英製高周波洗浄槽（流水オーバー・フロー）

- 32 高周波振動板
- 33 溶存ガスを脱気していない純水
- 34 気泡
- 35 異物
- 36 疎水性表面を有する多孔質シリコン基板
- 38 高周波進行波

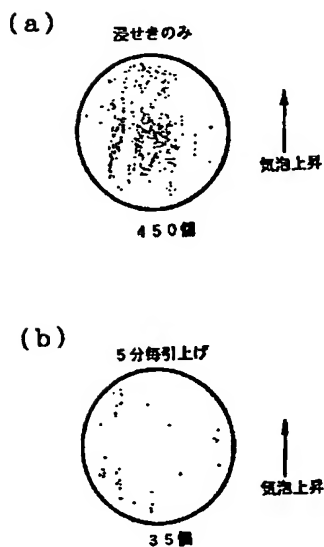
【図1】



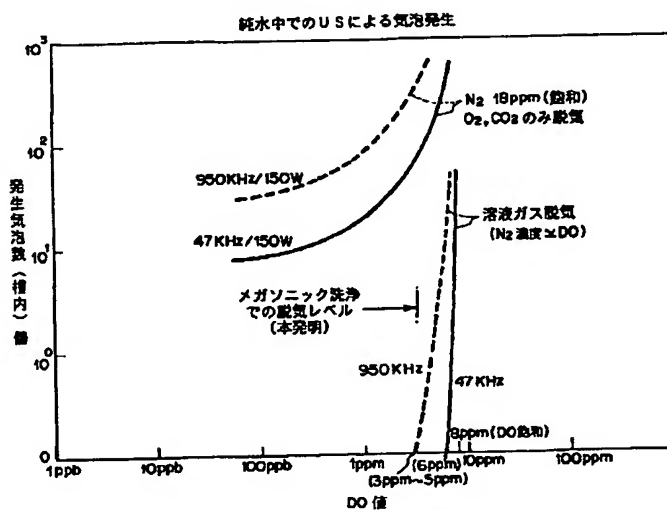
【図2】



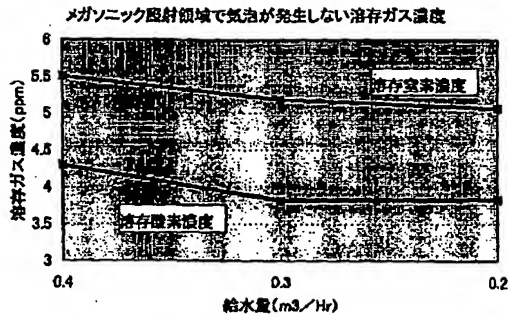
【図3】



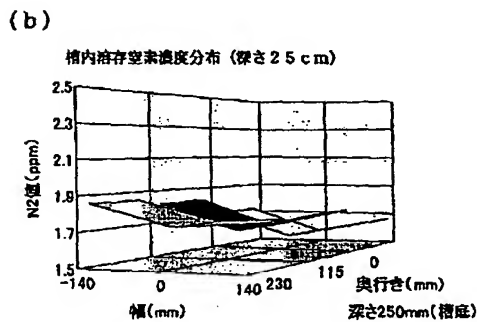
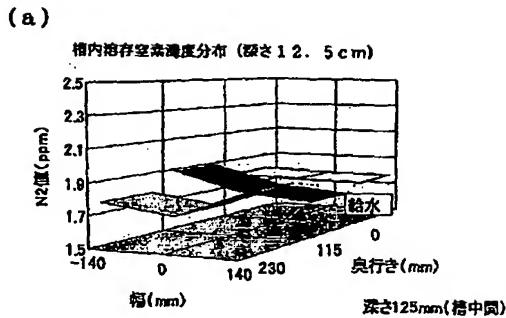
【図4】



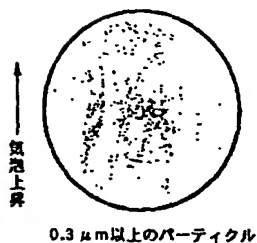
【図5】



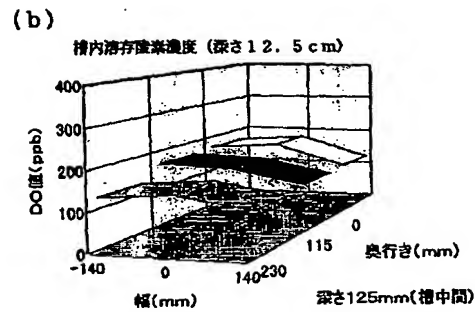
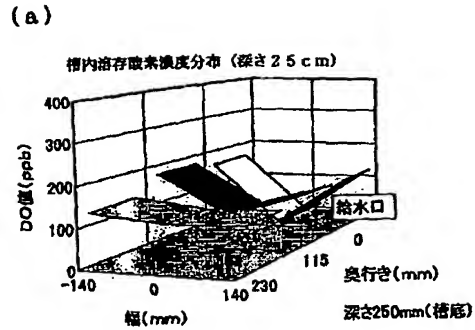
【図7】



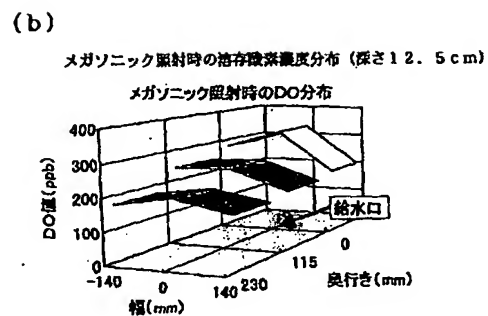
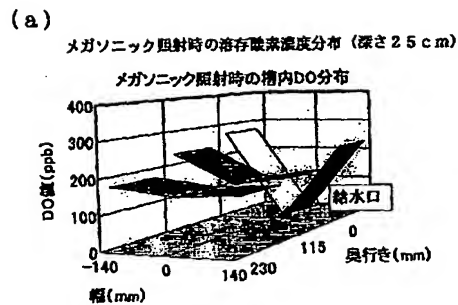
【図12】



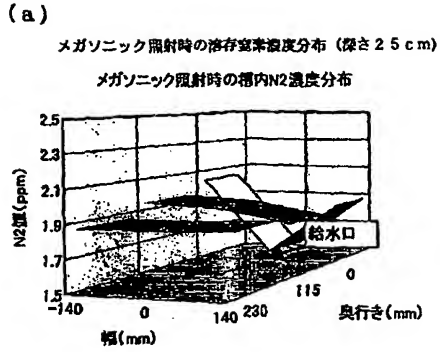
【図6】



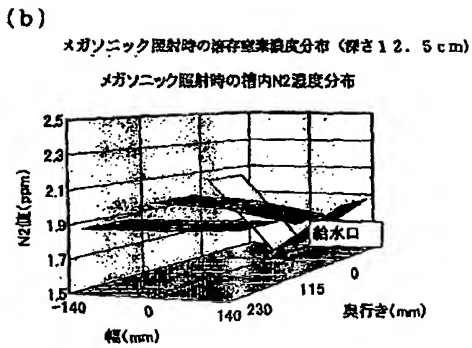
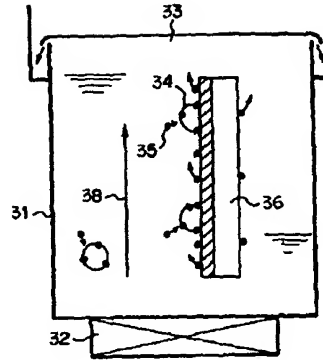
【図8】



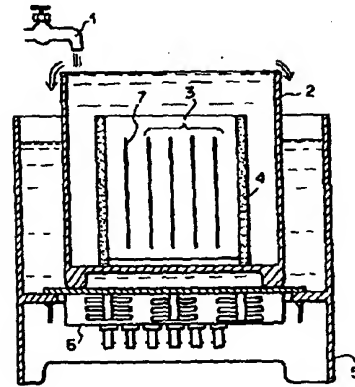
【図9】



【図11】

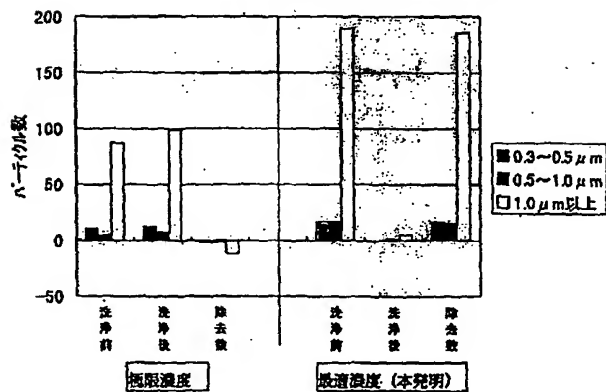


【図17】

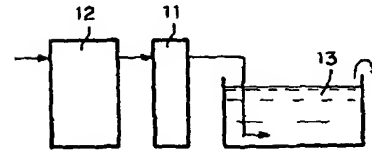


【図10】

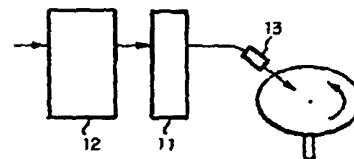
メガソニック洗浄における純水中の溶存ガス濃度依存



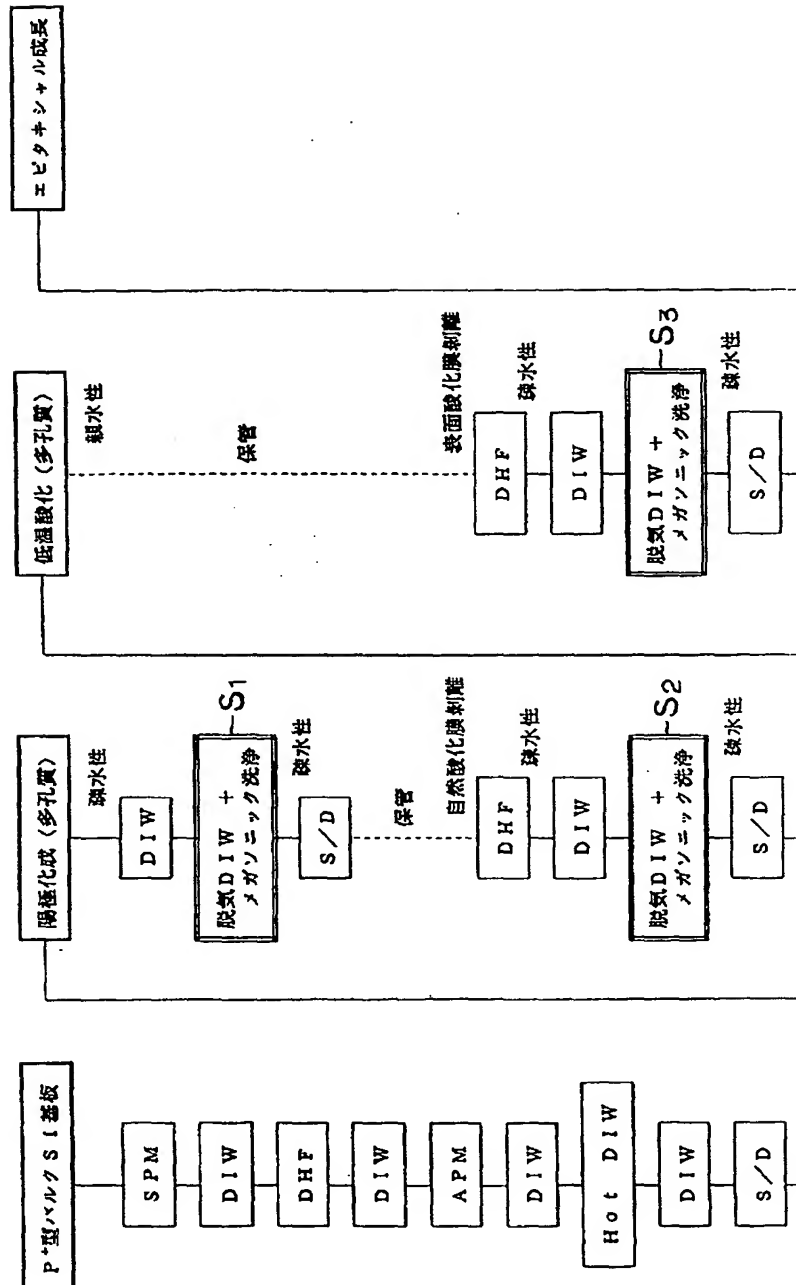
【図24】



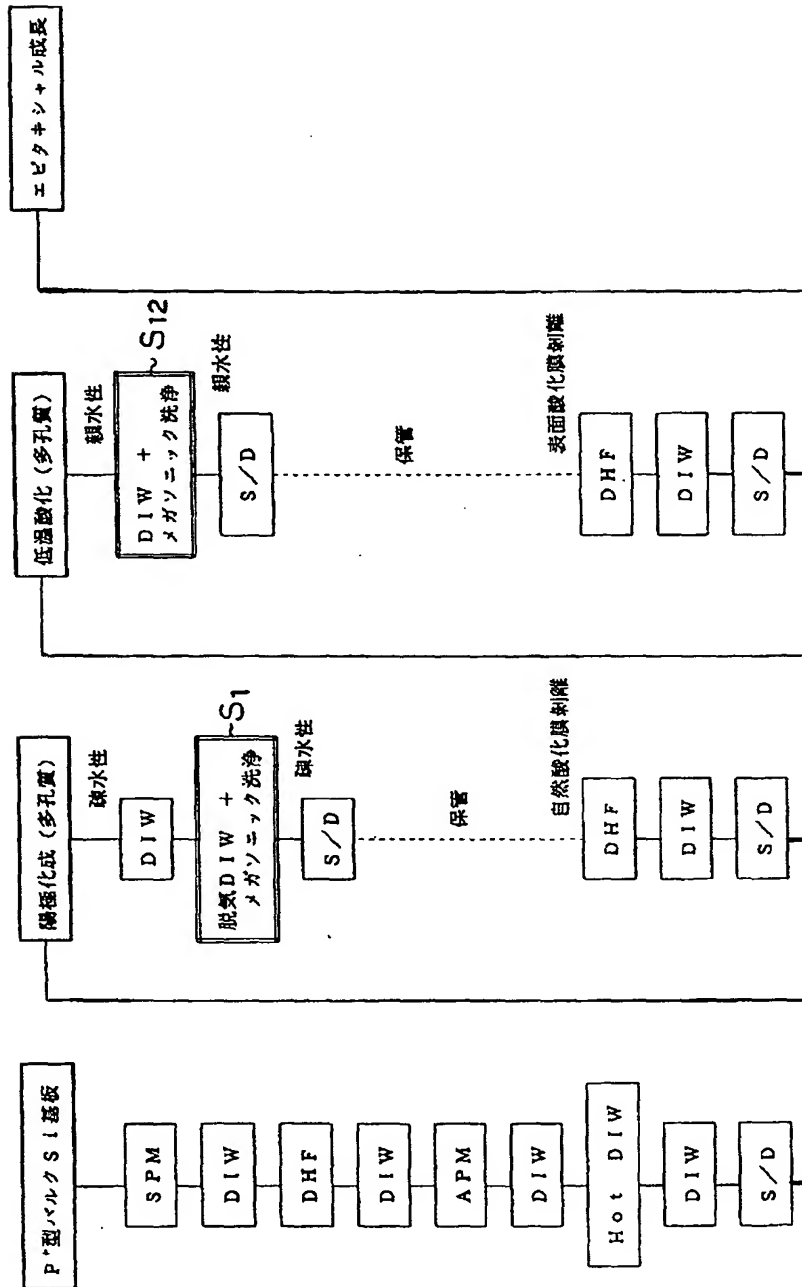
【図26】



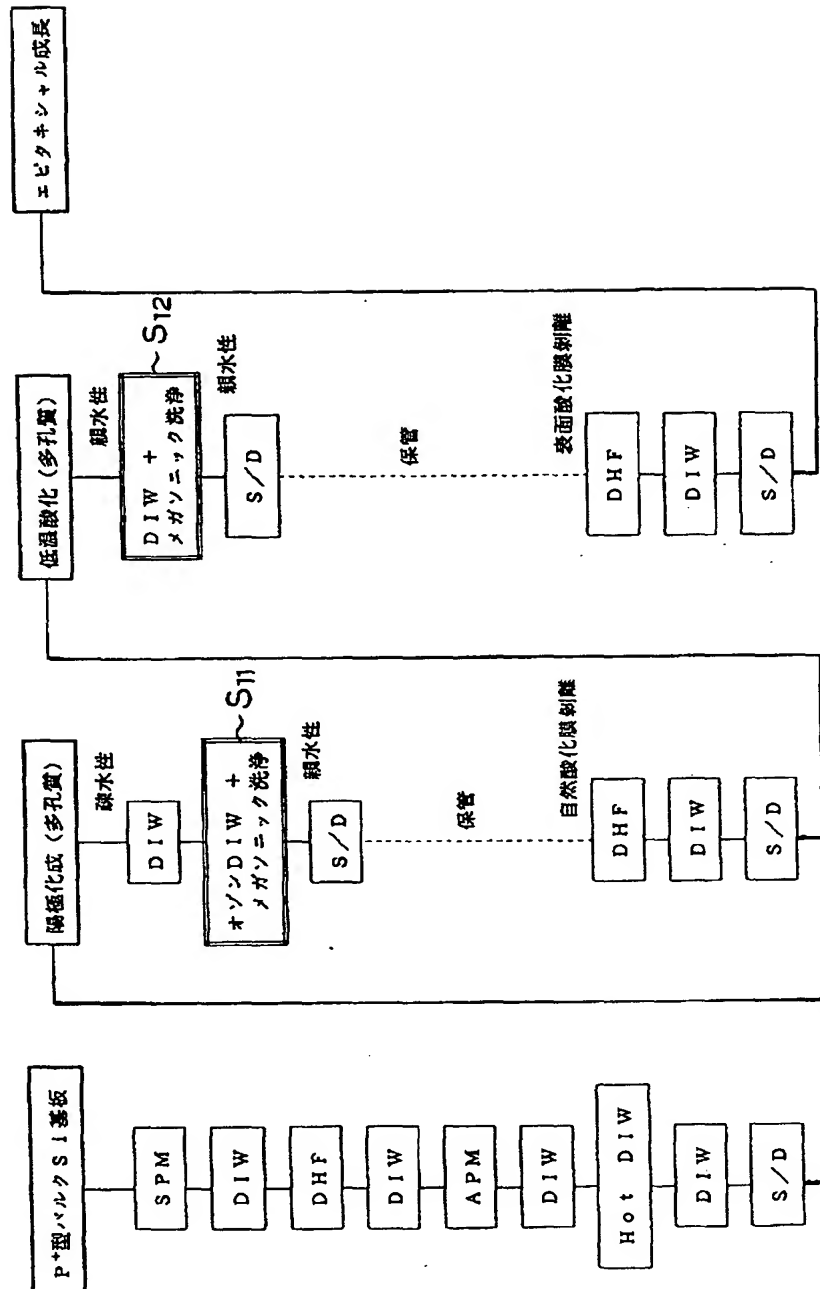
【図13】



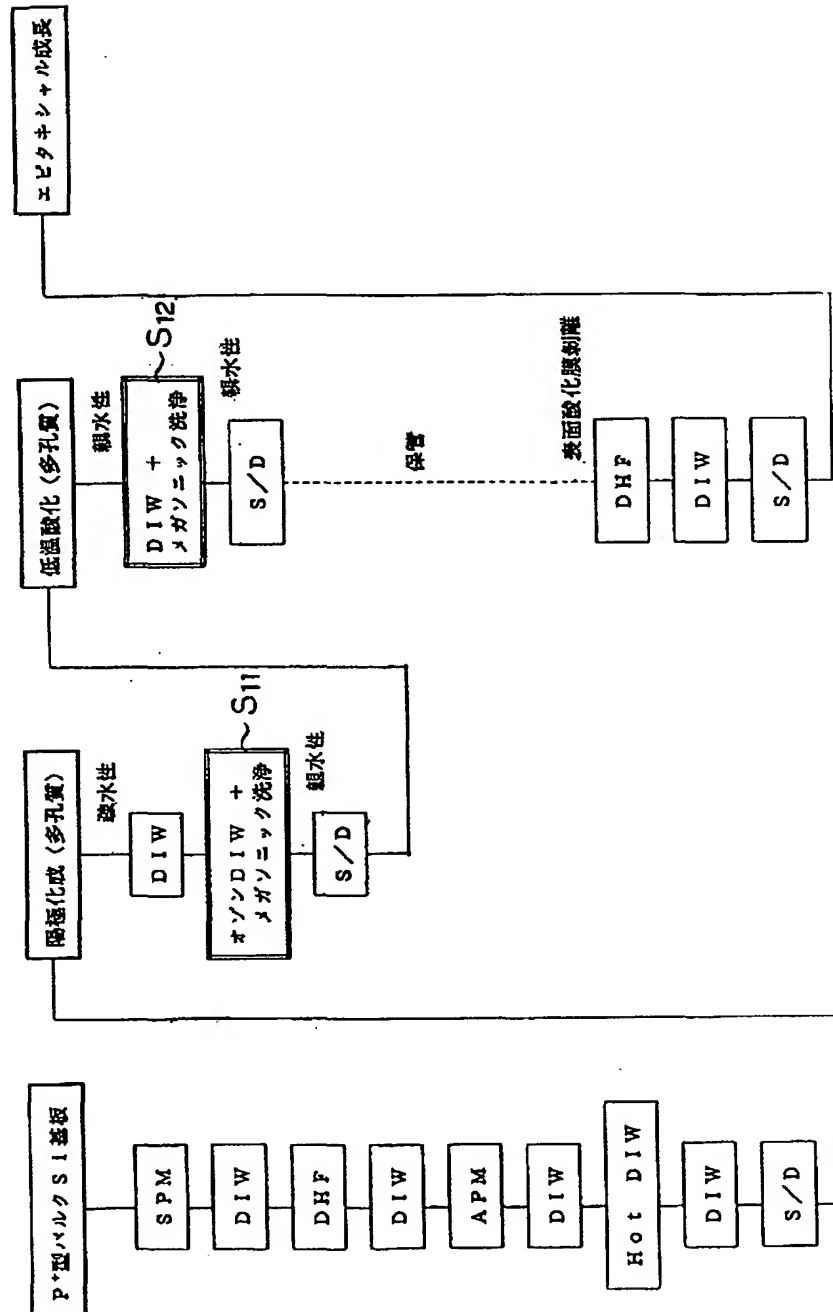
【図14】



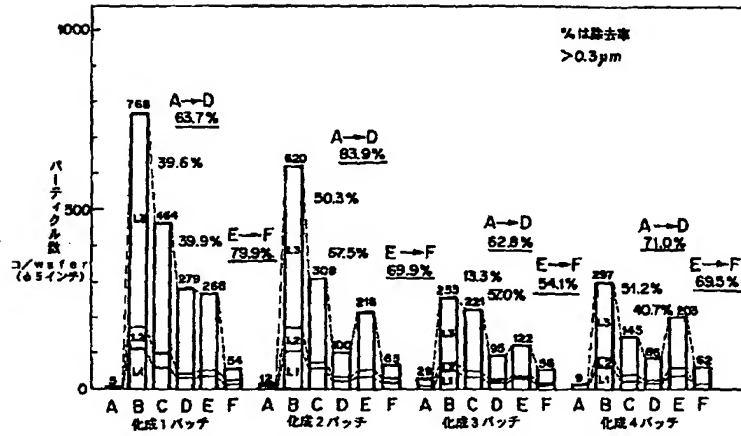
【図15】



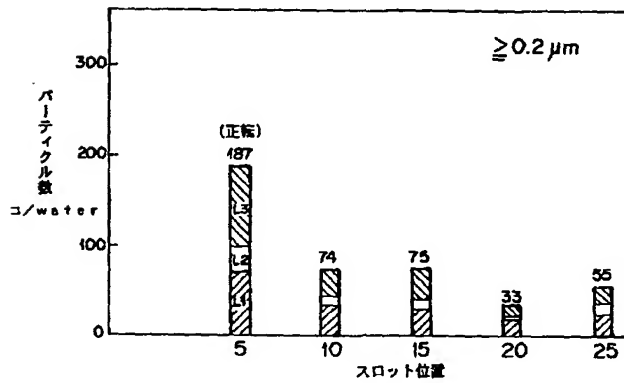
【図16】



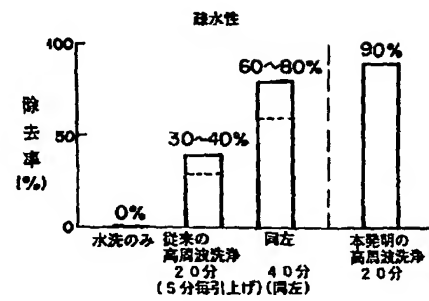
【図18】



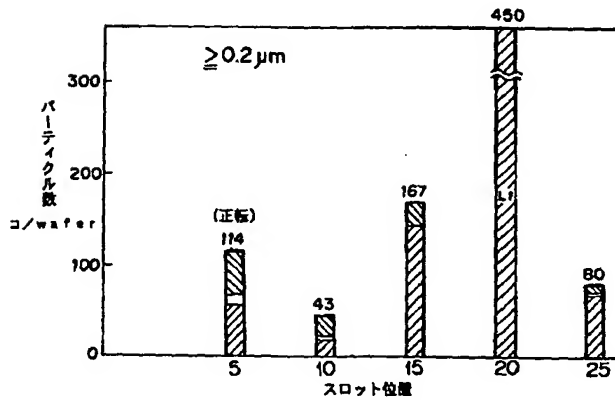
【図19】



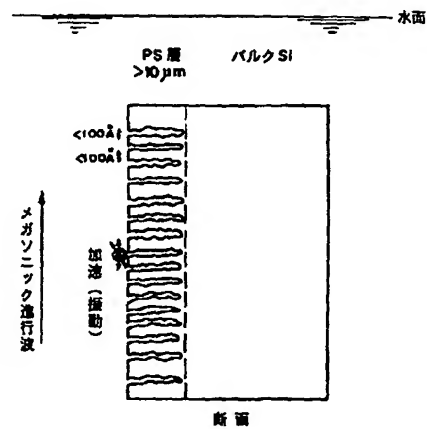
【図25】



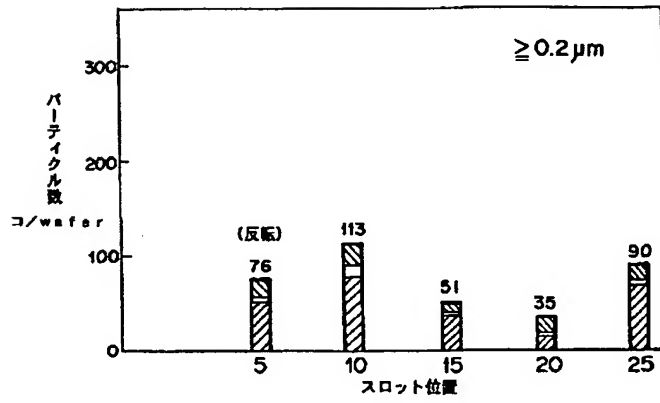
【図20】



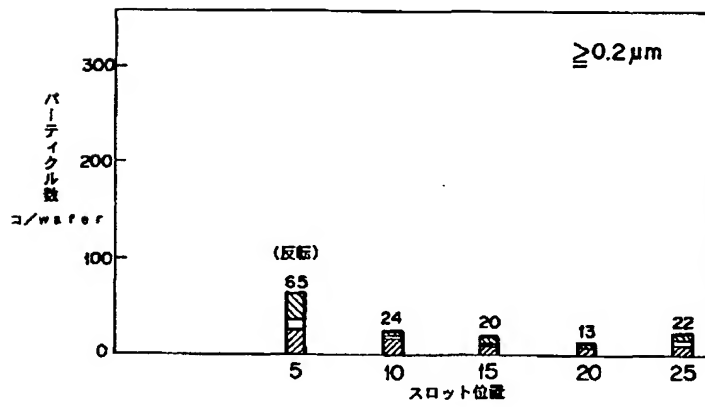
【図27】



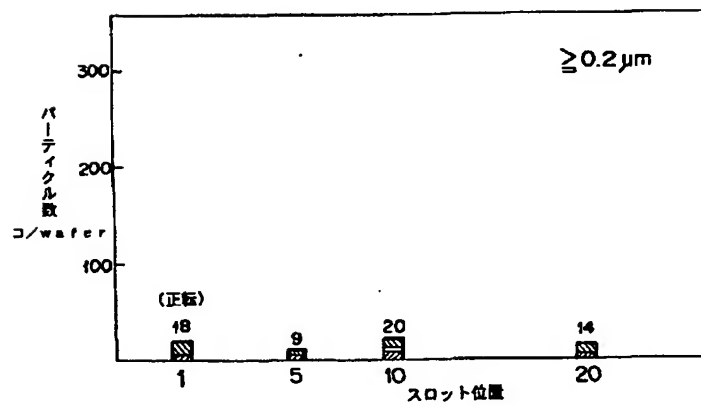
【図21】



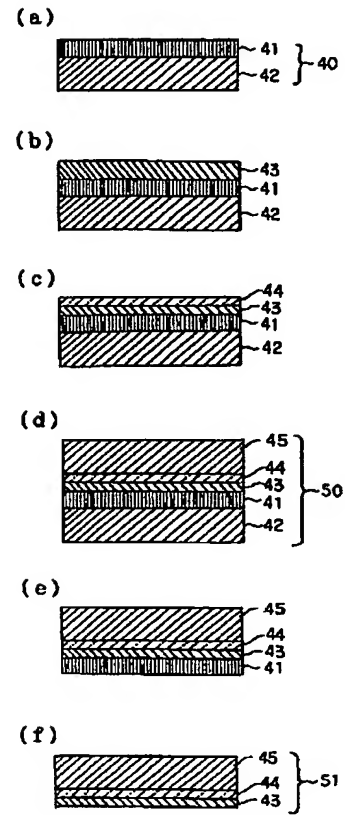
【図22】



【図23】



【図29】



【図28】

